

Aus der Klinik und Poliklinik
für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Prof. Dr. Dr. W. Ketterl)
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Quantitative Vergleichsuntersuchung über die
Wirkung von Tetranatriumäthylendiamintetraacetat
und Salzsäure bei der chemischen
Wurzelkanalaufbereitung**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz,
den Medizinischen Fachbereichen

vorgelegt von
Axel Stemmler
aus Koblenz

Mainz 1974

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und
Kieferkrankheiten (Direktor: Prof.Dr.Dr.W.Ketterl)
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Quantitative Vergleichsuntersuchung über die Wirkung
von Tetranatriumäthylendiamintetraacetat und Salzsäure
bei der chemischen Wurzelkanalaufbereitung

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz,
den Medizinischen Fachbereichen

vorgelegt von
Axel Stemmler
aus Koblenz

Mainz 1974



Fachbereichsdekan: Professor Dr. Dr. W. Ketterl

Referent : Professor Dr. Dr. W. Ketterl

Korreferent : Professor Dr. K. Fuhr

Tag der mündlichen Prüfung: 12.6.74

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552610_0040

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>I. Einleitung</u>	1
<u>II. Literatur</u>	3
1. Historische Entwicklung der chemischen Wurzelkanalaufbereitung	3
2. Zusammenstellung der Substanzen und Präparate zur chemischen Wurzelkanal- aufbereitung	23
a) Säuren	23
b) Chelatoren	26
c) Organolytisch wirkende Substanzen	28
3. Aufbau des Dentins und Kristallchemie des Apatits	31
4. Komplexchemie der Chelate	35
5. Wahl und Konzentration des EDTA-Chelators	42
<u>III. Eigene Untersuchungen</u>	48
1. Material und Methodik	48
a) Vorbereitung der Zähne und Versuchs- anordnung	48
b) Herstellung der Mikropipette	53
c) Atomabsorptions-Spektralphotometrie	56
d) Statistische Verfahren und Beurteilung	60
e) Eichlösungen und Eichkurven	61
2. Ergebnisse	66

IV. Diskussion

81

V. Zusammenfassung

85

Literaturverzeichnis

87

I. Einleitung

Die Kanalaufbereitung stellt den wichtigen Teil der Wurzelbehandlung dar. Ihre Ziele sind die Reinigung der Kanalwand von Resten des Pulpengewebes (Odontoblastensaum) und von mit Bakterien infiziertem Wanddentin, die Erweiterung des Kanallumens zur besseren Applikation einer möglichst vollständigen Wurzelfüllung und das Gängigmachen derjenigen Kanalabschnitte, die aus anatomischen Gründen zu eng (meist bei den buccalen Kanälen oberer und mesialen Kanälen unterer Molaren) oder durch Dentikel obliteriert sind.

Zur Kanalaufbereitung kommen mechanische, chemische und kombiniert mechanisch-chemische Methoden zur Anwendung. Auf die einzelnen mechanischen Möglichkeiten (Handbohrer, Maschinenbohrer) soll hier nicht eingegangen werden, vielmehr soll der Schwerpunkt dieser Arbeit bei den chemischen Verfahren liegen.

Der Angriffspunkt einer chemischen Wurzelkanalaufbereitung kann entweder im organischen oder im anorganischen Teil des Dentins liegen. Demzufolge verwendete man bisher entweder proteolytisch wirkende Substanzen oder Säuren. Während jedoch die proteolytischen Substanzen eine zu geringe Wirkung zeigten, ist die chemische Wurzelkanalaufbereitung mit Säuren (vorwiegend Mineralsäuren) eine schnelle und im allgemeinen ausreichend wirkende Methode. Der große Nachteil und die Gefahr einer Säurebehandlung besteht allerdings in der Möglichkeit einer unkontrollierbaren Einwirkung der Substanz auf das apicale Paradentium.

Vor etwa 20 Jahren wurden jedoch in der Zahnheilkunde Substanzen eingeführt, die bei einem annähernd neutralen pH-Wert Zahnhartgewebe entmineralisieren und deren Toxizität so gering ist, daß sie nicht nur in der histologi-

schen Technik, sondern auch bei der in-vivo Wurzelbehandlung eingesetzt werden können (sog. Chelatoren).

Von Anfang an war es allerdings umstritten, ob diese Chelatoren einen für die Praxis ausreichend großen Effekt aufweisen würden. Diese Bedenken haben sich, wie man an Hand von Veröffentlichungen feststellen kann, bis heute gehalten.

Aufgabe dieser Arbeit ist es nun, die demineralisierende Wirkung eines speziellen Chelators im Vergleich mit Salzsäure durch quantitative Messung der aus dem Wurzelkanalwanddentin herausgelösten Ca^{2+} -Ionen objektiv zu untersuchen.

II. Literatur

1. Historische Entwicklung der chemischen Wurzelkanal- aufbereitung

Die Anfänge der Säuretherapie liegen etwa in der Mitte des 13. Jahrhunderts (nach Sintenis, 56). Man verwendete damals Aqua ardens (Scheidewasser, Salpetersäure) zum Ausätzen der Zähne. Fabricius ab Aquapendente benutzte um 1620 Schwefelsäure, um damit tief kariöse Zahnhöhlen zu reinigen. Als erster Gegner einer Säuretherapie warnte bereits um 1650 Cornelius van Solingen vor dem Gebrauch der Schwefelsäure, da sie nur den Zahn zerstöre.

Als um die Mitte des 19. Jahrhunderts die antiseptische Behandlungsmethode durch Adolf Witzel eingeführt wurde, bemühte man sich gleichzeitig um eine rationelle Wurzelkanalerweiterung. Die zunächst rein mechanischen Methoden wurden 1894 durch die Einführung der Schwefelsäure in die Gangräntherapie durch Callahan ergänzt. Callahan (7) verwendete zunächst eine 20-30%ige wässrige Lösung und ging später (1900) zu einer 40%igen Konzentration über. Die Säure sollte das Dentin teilweise auflösen, den organischen Inhalt des Kanals herausschaffen und dadurch die sich anschließende Wurzelfüllung erleichtern. Nach einer genügenden Kanalerweiterung wurde die Schwefelsäure mit Natriumhydrogenkarbonat neutralisiert.

1898 wurde von Murr die Milchsäure zur Kanalerweiterung angegeben. Sie sollte ebenso rasch und sicher wirken wie die Schwefelsäure (nach Sintenis).

Der Amerikaner Hays gebrauchte 1900 als erster das aus drei Volumenteilen konzentrierter Salzsäure und einem Volumenteil konzentrierter Salpetersäure bestehende Königswasser.

1902 wurde dieses Säuregemisch durch Bönnecken in Deutschland eingeführt. Bönnecken hob besonders die stark desinfizierende und bleichende Wirkung des Königswassers auf die Kanalwände hervor, wodurch die Wurzelkanaleingänge als schneeweiße Punkte sichtbar werden (nach Sintenis). Allerdings kann ich mich seiner Darstellung der Wirkung, wonach sich aus HCl und HNO_3 Nitrosylchlorid bilde und dieses bei der Berührung mit organischen Massen in NO (Stickoxid) und Chlor zerfällt, nicht anschließen. Der Reaktionsmechanismus läuft vielmehr so ab, daß sich primär Nitrosylchlorid, NOCl , und naszierendes Chlor bildet,



und daß bei Anwesenheit von Wasser sich das Nitrosylchlorid leicht in Salzsäure und salpetrige Säure zersetzt. Die Gegenwart von organischer Substanz ist hierzu nicht notwendig:



Erst bei der Erhitzung auf über 700°C bei der Abwesenheit von Wasser zerfällt das gasförmige Nitrosylchlorid in Stickoxid und Chlor (nach Holleman-Wiberg, 17):



Bönnecken schloß die Kanalerweiterung mit der Applikation von Natriumperoxid zur Neutralisation ab, wodurch Wasserstoffperoxid und schließlich naszierender Sauer-

stoff entsteht (Reaktionsgleichung s. S.30).

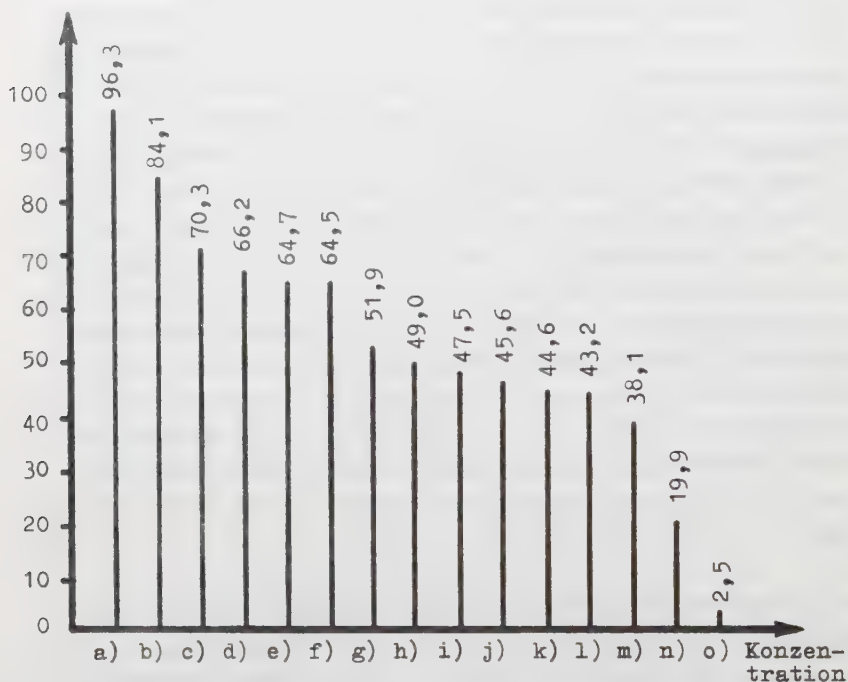
Preiswerk (47) verwendet konzentrierte Salzsäure auch um die Kanaleingänge sichtbar zu machen. Er streicht mit einem Stückchen Wundschwamm etwas Salzsäure auf den Boden der Pulkakammer und läßt sie einige Minuten einwirken. Zur Kanalaufbereitung und Desinfektion verwendet er Salzsäure im allgemeinen erst dann, wenn mit feinen Donaldson-Nadeln keine Partikel mehr aus dem Kanal befördert werden können. Eine mit Baumwollfasern umwickelte Sonde wird in konzentrierte Salzsäure getaucht und damit der Kanal ausgewischt. Diese Maßnahme wird solange wiederholt, bis die Watte sauber bleibt. Sind die Wurzelkanäle aber nicht gängig, so taucht er eine starke, glatte Wurzelsonde in die Salzsäure und dringt dann mit der Sonde langsam in die Kanäle ein. Preiswerk neutralisiert nur mit Natriumhydrogenkarbonat, wenn größere Säuremengen verwendet werden mußten. Säurespuren werden nach seiner Meinung von den Kalziumsalzen des Dentins selbst neutralisiert.

Während bisher die chemische Wurzelkanalaufbereitung rein empirisch durchgeführt worden war, untersuchte Bruy 1921 als einer der ersten die Wirkung verschiedener anorganischer Säuren mit wissenschaftlichen Methoden (6). Er ermittelte den Gewichtsverlust kleiner Kompaktstücke des Femurs nach 20stündiger Einwirkung verschiedener Säuren und kam zu dem Ergebnis, daß 100%iges umgekehrtes Königswasser am wirksamsten ist, gefolgt von 60%igem umgekehrten Königswasser und normalem 100%igem Königswasser. Die Bruy'schen Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengefaßt.

Montigny (36) prüfte im gleichen Jahr die Bruy'schen Resultate an Hand von extrahierten Molaren und Prämolaren.

ren nach und stellte fest, daß konzentriertes umgekehrtes Königswasser und 50%ige Salpetersäure am wirksamsten sind.

Verlust in %



- | | |
|----------------------------------|---|
| a) Aqua regia, umgekehrt, 100%ig | i) HCl, 50%ig |
| b) " " 60%ig | j) HCl, 25%ig |
| c) " normal, 100%ig | k) H ₂ SO ₄ , 100%ig |
| d) HNO ₃ , 25%ig | l) HCl, 100%ig |
| e) Aqua regia, normal, 50%ig | m) Aqua regia, umgekehrt, 20%ig |
| f) HNO ₃ , 50%ig | n) HNO ₃ , 10%ig |
| g) HNO ₃ , 100%ig | o) H ₂ SO ₄ , 25%ig und 50%ig |
| h) Aqua regia, normal, 25%ig | |

Abb. 1: Gewichtsverlust von Kompaktstücken in verschiedenen Mineralsäuren bei einer Einwirkungszeit von 20 Stunden. Nach Bruy (6).

Türkheim (60) ermittelte 1922 den Gewichtsverlust von Molarenwurzeln durch Säuren bei einer Einwirkungszeit von 15 Minuten. Den besten Entkalkungseffekt zeigte Königswasser, das in einer halben Stunde genau so viel gelöst hatte wie Schwefelsäure in 24 Stunden. In der Wirkung folgte Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Er machte außerdem den Versuch, die hoch konzentrierten Mineralsäuren durch das Ferment Pepsin zu ersetzen. Er verwendete eine konzentrierte Lösung von Pepsinum purum absolutum in lamellis in 0,4%iger und 1%iger Salzsäure. Mit der 0,4%igen Salzsäure wurde am Dentin nach 20 Stunden ein Gewichtsverlust von 4,39 %, mit der 1%igen Salzsäure ein Verlust von 30,96 % und ebenfalls mit der 1%igen Salzsäure bei einer Einwirkungszeit von 48 Stunden ein Gewichtsverlust von 45,6 % festgestellt.

Am Patienten wandte Türkheim diese Methode so an, daß er zunächst die 0,4%ige Salzsäure in den Wurzelkanal pumpete, einige Pepsinschuppen darin löste und einen mit Salzsäure getränkten Wattebausch darüber legte. Er ließ die Einlage unter festem Verschuß kurze Zeit liegen und erneuerte sie gegebenenfalls in einer zweiten Sitzung. Periodontische Reizungen will er in keinem Falle beobachtet haben. Die Wirkung dieser Lösungen beruht auf einem gleichzeitigen Angriff auf die organische und die anorganische Substanz des Dentins. Die Salzsäure koaguliert die Eiweiße des organischen Dentinbestandteils und löst zudem noch das Apatitgefüge auf. Das Pepsin spaltet die Eiweiße in Peptide und verbessert so den Angriffspunkt der Mineralsäure. Hinzu kommt noch die Tatsache, daß Pepsin nur bei einem pH-Wert von 1,5 - 2 optimal wirksam ist (s. auch S. 28) und auch aus diesem Grund im sauren Milieu gearbeitet werden muß.

Blum (4) untersuchte gleichzeitig mit Türkheim die Wirkung von Säuren auf Elfenbein und kam zu dem Ergebnis, daß eine alkoholische Lösung des umgekehrten Königswassers den besten Effekt zeigte, gefolgt von wässrigem umgekehrten Königswasser und normalem Königswasser. Seine wichtigsten Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefaßt.

Sintenis (56) führte im Jahre 1925 Serienuntersuchungen von Schwefelsäure, Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Salpetersäure, Salzsäure, normalem Königswasser, umgekehrtem Königswasser und alkoholischem umgekehrtem Königswasser an Dentinstücken durch, indem er den Gewichtsverlust nach der Säureeinwirkung gravimetrisch bestimmte. Seine Ergebnisse sind im folgenden und in Abb. 3 zusammengefaßt:

1. Schwefelsäure hat eine zu geringe Wirkung.
2. Essigsäure und Milchsäure sind ebenfalls zu schwach.
3. Die stärkste organische Säure (in bezug auf die Dentinauflösung) ist die Ameisensäure. Ihre Wirkung reicht fast an die der Salpetersäure heran.
4. Von den anorganischen Säuren ist die Salpetersäure am schwächsten dentinlösend.
5. Die alkoholische umgekehrte Königswasserlösung muß vor ihrer Verwendung frisch angesetzt werden, da sie sich nach etwa 20 Minuten zersetzt. Die Lösung ist stärker als das wässrige umgekehrte Königswasser.
6. Da sich beim Auflösungsprozeß immer geringe Schwankungen zeigen, ist es schwer, eine bestimmte Säure als die bestdentinlösende zu bezeichnen. Annähernd gleiche Wirkung besitzen: 50-75%iges umgekehrtes Königswasser, 30-50%ige Salzsäure, 60%iges normales Königswasser und 90%iges alkoholisches umgekehrtes Königswasser.

Mit den letztgenannten Säuren sind nach Ansicht von Sintenis die besten Resultate zu erzielen.

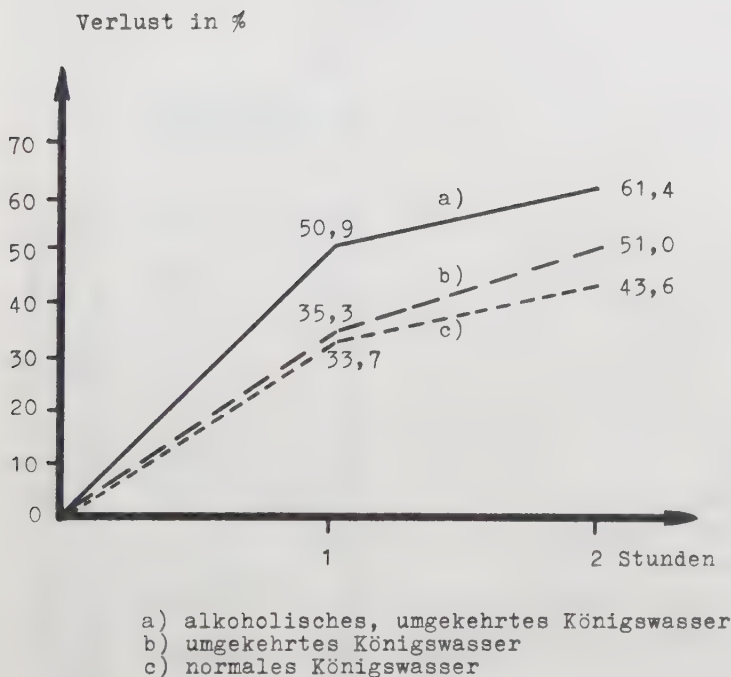


Abb. 2: Gewichtsverlust von Elfenbeinstücken nach ein- und zweistündiger Säureeinwirkung. Umzeichnung der Tabelle nach Blum (4).

Die organolytische Behandlung des Pulpenrestes und des Dentins der Wurzelkanalwand begann 1892 mit der Einführung der Natrium/Kalium-Methode durch Schreier. Dabei wird mit einer gezahnten Nadel pulverisiertes metallisches Natrium oder Kalium aufgenommen und in den Wurzelkanal eingebracht. Durch die Reaktion des metallischen Natriums (bzw. Kalium) mit dem

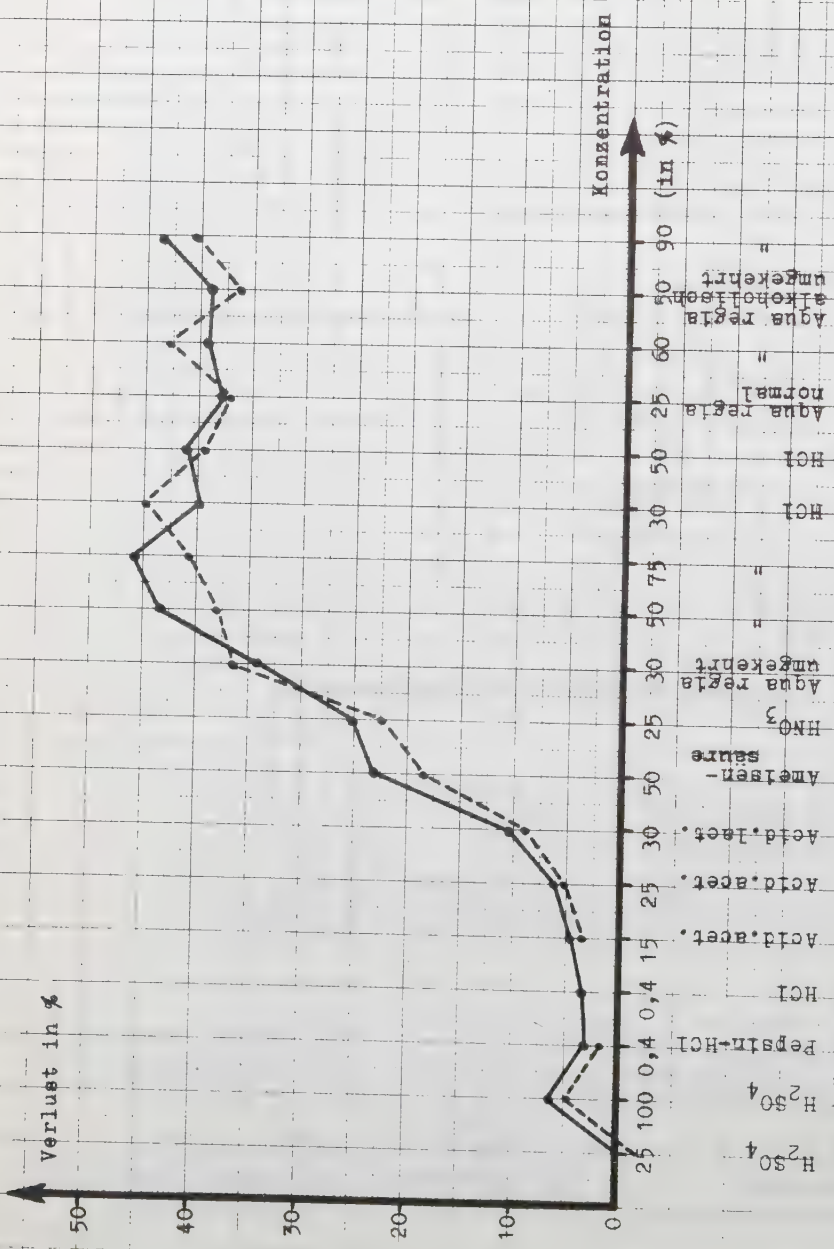


Abb. 3: Maxima des Lösungsvermögens der einzelnen Säuren. Die Versuche wurden in 2 Reihen angesetzt, die gestrichelte Linie resultiert aus den Kontrollversuchen. Umzeichnung der Abbildung nach Sinternis.

H₂O des Wurzelkanalinhaltes entsteht NaOH (KOH) und naszierender Wasserstoff, der nach Preiswerk (47) bakterizid wirkt. Das Natriumhydroxid verseift nun seinerseits die Fette und löst die Eiweißbestandteile der organischen Massen auf. Die Gewebstrümmer werden gleichzeitig durch den entstandenen Wasserstoff unter Aufschäumen nach außen befördert. Es ist hierbei unbedingt erforderlich, Cofferdam zu legen, da die entstehende Natronlauge ebenfalls durch den Wasserstoff aus dem Kanal herausgetrieben wird und an der Mundschleimhaut zu Verätzungen führt. Diese Methode ist außerdem noch sehr problematisch - wie alle Verfahren, bei denen Gase entstehen - da ebenso die Natronlauge durch den Apex gepreßt werden kann. Hinzu kommt noch die nicht zu verleugnende Explosionsgefahr des metallischen Natriums und des Kaliums (nach Preiswerk).

1894 empfahl Schreiter das Kaliumhydroxid, das - in pulverisierter Form in den Kanal gebracht - unter einem festen Verschluss zwei bis drei Tage liegen bleiben mußte. Nach dieser Zeit sollten die Kanäle meist sehr leicht zugänglich sein (nach Preiswerk). Festes KOH wirkt in Verbindung mit der Flüssigkeit aus dem Wurzelkanal wie die Kalilauge durch Proteolyse und Verseifung von Fetten.

1895 gab Woerz und 1896 Bauer das Natriumperoxid (s.auch S.30) zur Organolyse an (nach Blum, 4).

Nachdem 1902 das Antiformin von Gjöo und Törnell als Desinfektions- und Reinigungsmittel in der Gärindustrie empfohlen worden war und durch Untersuchungen von Uhlenhuth und Xylander 1908/09 in der Medizin bekannt wurde (nach Mayrhofer, 35), empfahl im Jahre 1912 Mayrhofer (35) das Antiformin zur Auflösung organischer Bestandteile, die nach Extirpation der Pulpa im Wurzelkanal verblieben waren.

Lesser (30) kombinierte 1919 das Antiformin mit H_2O_2 , indem er nach Extirpation der Pulpa zunächst für einige Sekunden Antiformin auf die Kanalwand einwirken ließ und nach Absaugen des Antiformins einen Tropfen 3%iges Wasserstoffperoxid in den Kanal pumpte. Durch den sich entwickelnden Sauerstoff (s. auch S. 30) wurde das Heraustreiben kleiner organischer Reste beschleunigt.

Plowitz (46) empfahl im gleichen Jahr die Kombination Antiformin/Eisenchlorid. Nach der Applikation eines Tropfens Antiformins "wird mit der Miller-Nadel umgerührt und einen Tropfen der officinellen Ferrumsesquichlorat-lösung (10 %) " dazu gegeben. Es wird weiter umgerührt bis die Gasentwicklung (Chlor) aufgehört hat. Nun läßt man das Chlor noch eine Minute einwirken. Danach wird abgesaugt und mit Wattefäden, die in Alkohol getaucht wurden, ausgewaschen. Plowitz schreibt dazu: "..... Ich habe nun die Wahrnehmung gemacht, daß sich das Ferrumsesquichloratum mit Antiformin unter stürmischer Chlorentwicklung verbindet. Dadurch wird eine Lockerung des Antiforminbreies hervorgerufen, die putriden Massen lassen sich leicht entfernen und ferner gewinnen wir durch das in Ummengen entstehende Chlor in statu nascendi ein sehr stark wirkendes Desinficiens."

Nikiforuk (39) untersuchte 1951 erstmals die Wirkung organischer Chelatoren zur Entkalkung von Knochen und anderen Hartsubstanzen für die histologische Technik. Er stellte fest, daß die Demineralisation von Knochen und Zähnen bei pH-Werten von 5,0 bis 10,3 durchgeführt werden kann und daß bei diesen Wasserstoffionenkonzentrationen Detailstrukturen und Färbungseigenschaften der Gewebe erhalten bleiben, was bei der Verwendung anorganischer Säuren durch die Koagulation der Eiweiße nur begrenzt der Fall ist.

Im gleichen Jahr stellte Zipkin (68) den Entkalkungseffekt der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) in vivo an Rattenmolaren fest. Er benutzte eine 0,25%ige Versene-Lösung (Dinatriumsalz der EDTA), die den Ratten als einzige Trinkquelle zur Verfügung stand.

Ebenfalls 1951 veröffentlichten Hahn und Reygadas (13) eine Untersuchung über die Möglichkeit einer Dekalzifizierung des Perlmutts. Ein Perlmutterknopf wurde in einer senkrecht eingespannten Glasröhre, die mit einer EDTA-Lösung gefüllt war, aufgehängt. Die Entkalkungsgeschwindigkeit stieg dann merklich an, wenn der Perlmutterknopf knapp unter der Flüssigkeitsoberfläche aufgehängt wurde, so daß der sich bildende Ca-EDTA-Komplex, der spezifisch schwerer ist als die EDTA-Lösung, nach unten sinken konnte und so das Perlmutter von unverbrauchter EDTA-Lösung wieder umgeben wurde. Hahn und Reygadas geben die Entkalkungszeit eines Perlmutterknopfes mit 8 bis 14 Tagen an.

Hunter (18) untersuchte 1953 die Wirksamkeit von EDTA im Vergleich zu 5%iger HNO_3 , Ameisensäure-Natriumcitrat und Magnesiumcitratlösungen an Ratten- und Meerschweinchenmandibeln und -femuren. Er stellte fest, daß die Entkalkungsgeschwindigkeit um so größer ist, je höher die Konzentration und die Temperatur der EDTA-Lösung gewählt wird, und daß nach der Entkalkung mit EDTA stets gute histologische Anfärbungen erreicht werden können.

Im gleichen Jahr veröffentlichte Nikiforuk zusammen mit Screebny (40) eine Vergleichsuntersuchung über die Wirkung von EDTA, HNO_3 , Natriumcitrat-Ameisensäure, Ameisensäure-Austauschharz und Magnesiumcitrat auf Rattenfemuren, -tibien und -mandibeln. Die Knochenstücke wurden vor der Dekalzifizierung zunächst in 10%iger Formalinlösung fixiert. Das Fehlen der Röntgenundurchsich-

tigkeit wurde als Beweis einer vollständigen Entkalkung angenommen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 und in der Abb. 4 zusammengefaßt.

pH	6,02	7,49	9,53	12,01
Zeit (in d)	8	9	16	18
pH nach De-mineralisation	6,03	7,49	9,50	11,77

Tab. 1: Zeit der vollständigen Entkalkung von in 500 ml einer 0,25 molaren EDTA-Lösung gehängten Rattenmandibeln bei 25°C und verschiedenen pH-Werten. Aus: Nikiforuk und Screebny (40).

Entkalk.-mittel	EDTA	EDTA	EDTA	EDTA	HNO ₃	Na-cit. Am.s.	Am.s. Harz	Mg-cit.
Temperatur (°C)	4	25	37,5	60	25	25	25	25
Zeit bis zur vollständigen Entkalkung (in d)	10	7	3	1	1	3	1	35

Konzentrationen:

EDTA: 0,5 molar.

HNO₃: 5%ig.

Natriumcitrat-Ameisensäure: 13%ige Natriumcitratlösung in 45%iger Ameisensäure.

Magnesiumcitrat: neutrales Magnesiumcitrat ohne weitere Angaben.

Ameisensäure-Austauschharz: ohne weitere Angaben.

Tab. 2: Vergleich der Entkalkungsrate von Knochenproben durch eine 0,5 molare EDTA-Lösung, pH 7,49, bei verschiedenen Temperaturen und mit anderen Entkalkungsmitteln gleicher Volumina. Aus: Nikiforuk und Screebny (40).

Zusammenfassend bemerken Nikiforuk und Screebny, daß EDTA-Lösungen Knochenproben etwa $1/7$ so schnell entkalken wie Säuren und 7 mal so schnell wie neutrale Magnesiumcitrat-Lösungen.

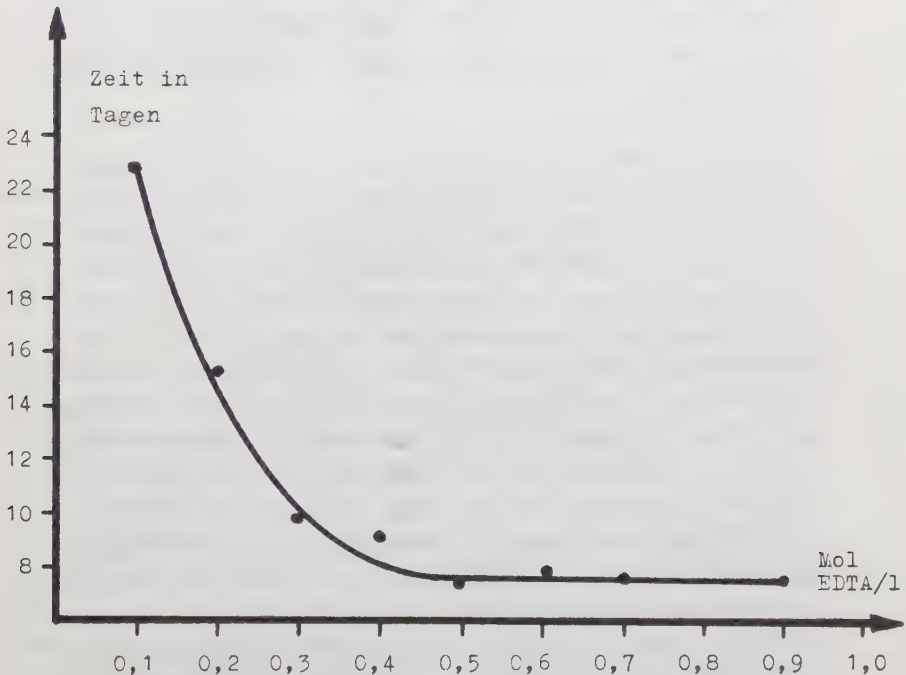


Abb. 4: Einfluß der Konzentration von EDTA auf die Entkalkungsgeschwindigkeit von Knochenproben (Rattenfemuren); pH 7,40; Raumtemperatur. Aus Nikiforuk und Screebny (40).

1957 veröffentlichte Östby (41) eine Untersuchung, bei der erstmals ein Chelator zur chemischen Wurzelkanalaufbereitung in vivo angewendet wurde. Er verwendete eine Lösung, die 17 g des Dinatriumsalzes der EDTA auf 100 ml Aqua dest. enthielt und mit 9,25 ml 5n NaOH auf einen pH-Wert von 7,3 eingestellt war. In klinischen Versuchen stellte Östby fest, daß die EDTA-

Lösung bei engen und obliterierten Wurzelkanälen eine wertvolle Hilfe darstellt. Ihre demineralisierende Wirkung bleibt auf das Kanalwanddentin beschränkt, und es ist keine tiefe Entkalkung der Wurzel zu befürchten. Ferner zeigten histologische Untersuchungen keinerlei unerwünschte Reaktionen von seiten des apicalen Paradentiums. Die EDTA-Lösung wies auch keinen Korrosionseffekt an den Handinstrumenten für die mechanische Bearbeitung des Wurzelkanals auf.

Nester (37) untersuchte 1958 die Wirkung von EDTA und deren vier Natriumsalze auf das Kanalwanddentin einwurzeliger extrahierter Zähne durch vergleichende Härteprüfung mit dem Durimet-Mikrohärteprüfer (Leitz, Wetzlar). Als optimal wirksame Substanz stellte sich eine 1,225 molare Tetra-Natrium-EDTA-Lösung heraus, die auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt war. Nester stellte weiter fest, daß nach einer Entfernung von 0,5 mm von der Kanalwand stets der ursprüngliche Härtewert vorgefunden wurde, so daß die maximale Dekalzifikationstiefe von EDTA mit etwa 500 μ angegeben werden kann. Entgegen der Ansicht von Nikiforuk und Screebny fand Nester, daß eine Konzentrationssteigerung der EDTA-Lösung auf über 0,5 molar auch eine Steigerung der Entkalkung bewirkt. Er schließt mit der Bemerkung, daß die Anwendung von Chelatoren zur Wurzelkanalaufbereitung zwar die mechanische Aufbereitung nicht ersetzen, wohl aber erheblich erleichtern kann.

Wandelt (62) fand 1959, daß das Tetranatriumsalz der EDTA durch seine große Löslichkeit zur Schmelzentkalkung am wirksamsten ist.

1961 untersuchte Wandelt (63) die Wirkung der Dinatrium-EDTA-Lösung nach Östby (Zusammensetzung s. S. 17) und stellte fest, daß die Wirkung des Komplexbildners von der Weite des Wurzelkanals abhängig ist. Bei den palatinalen

Wurzelkanälen oberer Molaren und den distalen Kanälen unterer Molaren ließen sich regelmäßig Erweiterungen um 1 bis 2 Nummern der Kerr-Nadel-Reihe erkennen. Andererseits waren bei denjenigen Wurzelkanälen, bei denen vor der Einwirkung der EDTA-Lösung eine Kerr-Nadel Nr. 1 nicht bis zum Foramen apicale vordringen konnte, selbst nach mehrmaligem Wechsel der Lösung keine nennenswerten Erweiterungen festzustellen.

1962 erzeugten Ravnik, Sand und Mörch (49) mit EDTA sowie dem Di-, Tri- und Tetranatriumsalz Schmelzläsionen an extrahierten Menschen- und Hundezähnen. In allen Fällen wurde hierbei ein Hervortreten der interprismatischen Substanz beobachtet, wodurch man eine demineralisierende Wirkung der EDTA annehmen kann.

Östby (42) berichtete 1962 und zusammen mit von der Fehr (11) 1963 über eine Modifikation der Östby'schen EDTA-Lösung. Diese EDTA-Lösung enthielt einen Zusatz von Cetyltrimethylammoniumbromid zur Herabsetzung der Oberflächenspannung (s. S. 27). An Hand von in vitro Versuchen an extrahierten Zähnen stellten beide eine begrenzte Entkalkung des Dentins fest. Nach 5 Minuten Einwirkungszeit war eine teilweise Demineralisation bis zu einer Tiefe von 20 - 30 μ , nach 30 Minuten 30 - 40 μ und nach 24 und 48 Stunden eine vollständige Entkalkung nicht weiter als bis zu 50 μ festzustellen. Dabei waren die entmineralisierten Gebiete streng vom normalen Dentin abgegrenzt. Eine diffuse Ausbreitung des Chelators im Wurzel dentin fand also nicht statt. 50%ige Schwefelsäure zeigte eine wesentlich geringere Wirkung, obwohl sie tief in das Dentin eingedrungen war.

Leopold (29) veröffentlichte 1963 seine Erfahrungen mit dem Präparat Calcinase (Fa. Lege artis, s. S. 26) zur chemischen Wurzelkanalaufbereitung in vivo, besonders bei älteren Patienten mit hartem Sekundärdentin, zum Auffin-

den schwer erkennbarer Wurzelkanaleingänge sowie auch zur Auflösung der umgebenden Hartschicht bei frakturierten Wurzelkanalinstrumenten.

Im gleichen Jahr untersuchte Patterson (45) die Wirkung einer 10%igen Dinatrium-EDTA-Lösung auf das Dentin. Er konnte nach einer ein- bis fünftägigen Einlage eine deutliche Entkalkung feststellen. In klinischen Versuchen an 200 Patienten wurde die mechanische Kanalaufbereitung durch Spülung des Wurzelkanals mit der EDTA-Lösung wesentlich erleichtert. Nebenreaktionen periapicaler Art wurden dabei nicht beobachtet.

Ebenfalls 1963 entwickelten Rosival und Tomik (52) mit EDTA ein Entkalkungsverfahren für die histologische Technik. Sie benutzten eine 25%ige Dinatrium-EDTA-Lösung, die mit NaOH auf einen pH-Wert von 7,4 eingestellt war. Dabei sollen zur Entkalkung von 1 g Gewebe mindestens 100 ml der EDTA-Lösung verwendet werden. Rosival und Tomik stellten auch fest, daß eine Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Entkalkung steigert, doch überschreiten die Verfasser nie 37°C, um eventuelle Hitzeschäden des Gewebes zu vermeiden. Sie regenerieren die verbrauchte Lösung durch Hinzufügen von Oxalationen, mit denen Ca-Ionen eine stärkere Verbindung ergibt als mit der EDTA (nach Rosival und Tomik), wodurch der Ca-EDTA-Komplex in Calciumoxalat und freie EDTA übergeführt wird. Nach Jander-Blasius (19) allerdings, fällt in Gegenwart von EDTA aus einer Lösung, die Ca- und Oxalat-Ionen enthält, kein Calciumoxalat aus (s. S. 41).

Wandelt (64) kam 1965 zu dem Ergebnis, daß mit EDTA-Lösungen keine nennenswerte chemische Erweiterung der Wurzelkanäle zu erreichen ist. Er färbt nach Einwirkung der EDTA das dekalkifizierte Dentin mit einer alkoholischen Alizarin-Lösung an, nachdem er zuvor Dentinscheiben her-

gestellt, diese Scheiben unter Öl plangeschliffen und den Schleifstab mit Aqua bidest. abgespült hat. Hierzu muß allerdings gesagt werden, daß Alizarin kein spezifisches Reagenz für den Calciumnachweis darstellt, da es auch mit zahlreichen anderen Metallen (Al, Fe, Cr, Ti, Ga, In, Zr, u. a.) Farbblacke bildet. Außerdem reagiert Alizarin nur mit Metallionen. Das Calcium liegt im Ca-EDTA-Komplex aber in stabiler nichtionisierter Form vor, so daß die Anfärbbarkeit der Dentinscheiben mit Alizarin nicht auf einem Nachweis des Calciums beruht, sondern auf Adsorptionerscheinungen des roten Farbstoffes Alizarin im Dentin.

Rohlfing (51) untersuchte 1965 die Wirkung von Calcinase, Verifix und EDTAC (Präparate s. S. 26) auf das Wurzelkanalwanddentin mit Hilfe des Pyramidenhärtemeßverfahrens nach Vickers (Kleinhärteprüfer "Durimet"). Er kam zu dem Ergebnis, daß nach einer Einwirkungszeit von 15 Minuten alle drei Substanzen eine entmineralisierende Wirkung zeigten, die nach 24 Stunden bei Calcinase und Verifix größer war, während sie bei EDTAC in etwa gleich blieb. Rohlfing empfiehlt alle drei Substanzen als Hilfsmittel bei der mechanischen Kanalaufbereitung.

Im gleichen Jahr verglichen Heling, Shapiro und Sciaky (15) den Dekalzifizierungseffekt der Östby'schen EDTA-Lösung, einer 20%igen Salzsäure und von physiologischer Kochsalzlösung bei gleichzeitiger mechanischer Aufbereitung mit Kerr-Handinstrumenten (Nr. 1 - 4). Sowohl das gelöste als auch das abgeschabte Dentin wurde jeweils gesammelt und daraus das Calcium titrimetrisch bestimmt. Die EDTA-Lösung war nach diesen Untersuchungen fast ebenso effektiv wie die 20%ige Salzsäure, wohingegen die physiologische Kochsalzlösung keine nennenswerte Entkalkungseigenschaft zeigte.

Ebenfalls 1965 untersuchten Weinreb und Meier (67) EDTA, EDTAC, 50%ige Schwefelsäure und destilliertes Wasser in Kombination mit der mechanischen Aufbereitung mit dem Kerr-Handinstrument Nr. 2. Das gewonnene anorganische Dentinmaterial wurde gravimetrisch bestimmt. Die besten Erfolge wurden mit EDTAC und EDTA in Verbindung mit der mechanischen Aufbereitung erzielt. Eine alleinige mechanische Aufbereitung war wirksamer als die alleinige Anwendung der EDTA, und diese war 4 bis 5 mal effektiver als 50%ige Schwefelsäure.

Smutná, Melková und Odehnal (57) kamen 1966 an Hand von optisch-mikroskopischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß EDTA in 24 bis 48 Stunden nur eine Eindringtiefe von 50 μ und 50%ige Schwefelsäure in der gleichen Zeit eine Eindringtiefe von 500 μ besitzt. Während die Schwefelsäure sowohl anorganische als auch organische Dentinbestandteile zerstörte, blieben bei der Entkalkung mit EDTA auch zarte organische Strukturen unversehrt. Die Autoren halten die entmineralisierende Wirkung der EDTA für zu gering, um sie für die endodontische Praxis zu empfehlen.

Brincker (5) verglich 1966 die Wirkung von Calcinase und Verifix an Hand von in vitro Versuchen mittels Anfärbung mit Methylenblau und durch klinische Untersuchungen. Während die Ergebnisse der in vitro Versuche positiv waren, stellte sich bei der klinischen Untersuchung heraus, daß sowohl Calcinase als auch Verifix keine wesentliche Entkalkung des Wurzelkanaldentins bewirkte. Allerdings ging Brincker bei der klinischen Untersuchung so vor, daß er die temporäre Einlage der Chelatoren mit einem Wattebausch im Pulpenkavum applizierte und das Cavum mit "Cavit" verschloß. Da aber "Cavit" z. T. aus Calciumsulfat besteht, bindet der Chelator primär das Calcium aus dem im Vergleich zum Dentin der Kanalwand erheblich

weicheren "Cavit". Die Chelationswirkung geht so für das Wanddentin verloren.

Blass sen. (3) berichtete im gleichen Jahr über seine Erfahrung mit dem Präparat Calcinase. Nach seinen Angaben ist die Kombination Calcinase/mechanische Aufbereitung optimal. Er verwendet den Chelator auch zur Entfernung von Zahnstein in der Mundhöhle und am abnehmbaren Zahnersatz. Blass wies gleichzeitig darauf hin, daß nach der chemischen Aufbereitung mit Schwefelsäure keine Wurzelfüllmittel verwendet werden dürfen, die ZnO enthalten. Durch Spuren von im Wurzelkanal verbliebener Schwefelsäure kann sonst in Verbindung mit ZnO giftiges ZnSO_4 entstehen, das sehr leicht zu periapicalen Prozessen führen kann.

Keworkian, Straschilov und Mitev (26) untersuchten 1968 die Wirkung der mit verschiedenen Zusätzen versehenen Östby'schen EDTA-Lösung auf Dentinstücke. Dabei wurde das gelöste Calcium flammenphotometrisch bestimmt. Eine Lösung, die 10 g Dinatrium-EDTA, 5 ml 4%ige Peregal-ON-Lösung⁺) und 95 ml Boraxlösung enthielt, zeigte sich dabei als am wirksamsten, gefolgt von der EDTA-Lösung nach Östby, die ebenfalls mit einem Zusatz von 5 ml 4%iger Peregal-ON-Lösung versetzt war. Diese Lösung war etwa doppelt so effektiv, wie die gleiche EDTA-Lösung ohne Peregal-ON.

Ebenfalls 1968 veröffentlichten Nicholson, Stark, Nguyen und Scott (38) eine Arbeit über die Penetration von mit Ca^{45} markierter EDTA-Lösung in das Dentin extrahierter Zähne. Die Autoradiogramme wurden durch Exposition von Serienschnitten der Zähne auf einem Photofilm erhalten.

+) Peregal-ON: oberflächenaktiver Stoff; Kondensationsprodukt aus 1 Mol Hexyl-Heptit-Naphthol mit 9 Molen Äthylenoxid (BASF).

Dabei zeigte sich, daß eine EDTA-Lösung, die mit einem Ca^{45} -Ion pro Molekül EDTA markiert war, eine größere Eindringtiefe besitzt als eine Lösung des Ca^{45} -EDTA-Komplexes, die also mit zwei Ca^{45} -Ionen pro Molekül EDTA markiert war. Beim Eindringen dieser Lösung in das Dentin wirkten nur reine Diffusionskräfte, da die entkalkende Chelationswirkung der EDTA durch Komplexbildung mit Ca^{45} blockiert war. Die Autoren stellten außerdem noch fest, daß die Eindringtiefe sich bei Einwirkungszeiten von 15 Minuten und 24 Stunden nur geringfügig unterschieden.

Schmidt (54) untersuchte im gleichen Jahr an Hand von Dünnschliffen menschlicher Zähne die Entkalkung von Schmelz und Dentin durch Dinatrium-EDTA-Lösungen verschiedener pH-Werte. Während die Dinatrium-EDTA-Lösung den Schmelz nur bei einem pH-Wert um 4 entkalkte, wurde das Dentin in allen pH-Bereichen entmineralisiert.

Stewart, Kapsimalas und Rappaport (59) berichteten 1969 über gute chelatisierende Eigenschaften einer 15%igen Dinatrium-EDTA-Lösung, der noch 10 % Harnstoffperoxid beigemischt war.

Cohen, Stewart und Laster (9) untersuchten 1970 die Dentinpermeabilität von 8 verschiedenen Lösungen; eine alternierende Anwendung von Äthylendiamintetraessigsäure, die mit 10 % Harnstoffperoxid versetzt war, und Natriumhypochlorid ergab das größte Durchdringungsvermögen für das Dentin, während konzentrierte Schwefelsäure am schlechtesten abschnitt.

Fromme, Guttzeit und Riedel (12) fanden im gleichen Jahr, daß eine chemische Wurzelkanalaufbereitung mit EDTA (Präparat Largal Ultra) nur in weiträumigen, nicht aber in engen Kanalabschnitten möglich ist.

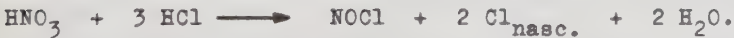
2. Zusammenstellung der Substanzen und Präparate zur chemischen Wurzelkanalaufbereitung

Wie auf Seite 3 schon erwähnt wurde, kann man entweder das Hartgewebe oder das Weichgewebe des Dentins chemisch auflösen oder doch zumindest das Apatitgefüge so beeinflussen, daß eine nachträgliche mechanische Aufbereitung erleichtert wird.

Als Substanzen, die den anorganischen Teil des Dentins auflösen, seien folgende genannt:

a. Säuren

1. Königswasser: Eine Mischung aus einem Volumenteil konzentrierter Salpetersäure und drei Volumenteilen konzentrierter Salzsäure. Beim Zusammengeben beider Säuren entwickeln sich Nitrosylchlorid und naszierendes Chlor:



Während bei Anwesenheit von Wasser sich das Nitrosylchlorid sofort zu salpetriger Säure und Salzsäure zersetzt



bleibt das naszierende Chlor als ein sehr reaktionsfähiges Element voll wirksam. In praxi wurde (wird) meist mit einer 50%igen Lösung gearbeitet.

2. Umgekehrtes Königswasser: Eine Mischung von einem Volumenteil konzentrierter Salzsäure und drei Volumenteilen konzentrierter Salpetersäure. 50%ige Lösung.

3. Alkoholisches umgekehrtes Königswasser: Das Mischungsverhältnis ist wie beim umgekehrten Königswasser, nur erfolgt die Verdünnung nicht mit Wasser, sondern mit Alkohol. 90%ige Lösung nach Sintenis (56).

4. Salpetersäure: 50-75%ige Lösung, nach Schüle (55).

5. Schwefelsäure: 30-50%ige Lösung, nach Ketterl (25). Die Wirkung der Schwefelsäure ist recht begrenzt, da sie in Verbindung mit Ca^{2+} -Ionen des Hydroxylapatits Calciumsulfat, CaSO_4 , bildet. Durch sein geringes Löslichkeitsprodukt von $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l fällt sehr bald kristallines CaSO_4 aus und verhindert damit ein weiteres Vordringen von noch reaktionsfähiger Schwefelsäure.

6. Salzsäure: 30%ige Lösung, nach Ketterl (25), oder 25-50%ige Lösung, nach Haunfelder (14) ⁺).

7. Trichloressigsäure: 20-50%ige Lösung, nach Schüle.

8. Ameisensäure: nach Wannenmacher (65).

9. Milchsäure: Eingeführt 1898 von Murr (nach Sintenis, 56).

10. Cavacid: Fa. Spinner. Nach Vachuda (61) besteht das Präparat aus Trichloressigsäure (etwa 10 %), Zitronensäure, Fluor, einem Lösungsmittel sowie einem Indikator, der umschlägt, sobald sich das Präparat neutralisiert. Der pH-Wert soll bei 3-4 liegen.

⁺) Anmerkung: Die Prozentbezeichnung einer verdünnten Salzsäure bezieht sich auf die Annahme, daß die "konzentrierte Salzsäure" des Handels 100%ig ist. Tatsächlich lösen sich bei einer Temperatur von 20°C und einem Luftdruck von 760 Torr nur etwa 38 g Chlorwasserstoffgas in 100 g Wasser, so daß diese "konzentrierte Salzsäure" nur 38%ig ist. Die oben angeführte 50%ige Salzsäure stellt also eine Mischung aus 50 ml konzentrierter Salzsäure (38%ig) und 50 ml Wasser dar.

Am wirksamsten sollen Königswasser (nach Ketterl, 25), umgekehrtes Königswasser und Salzsäure (nach Wannenmacher, 65) sein. Generell kann man sagen, daß die anorganischen Säuren eine starke Wirkung besitzen. Wegen der großen Ätzwirkung auf das periapicale Gewebe und wegen einer starken Dentinauflösung im Bereich der Bi- und Trifurkation bei Molaren, wird der Gebrauch dieser Mineralsäuren von vielen Autoren ganz abgelehnt. Zumindest sollte ihre Anwendung auf Ausnahmefälle beschränkt bleiben. Auch korrodieren die Kanalinstrumente, so daß eine erhöhte Bruchgefahr besteht (Ketterl, 25). Wegen der Gefahr einer Schleimhautverätzung sollte stets Cofferdam gelegt werden (Ketterl, Schüle).

Die Applikation der Säuren - wie auch der übrigen Flüssigkeiten zur chemischen Wurzelkanalaufbereitung - erfolgt mit feinen Glaspipetten oder mittels den geschlossenen Branchen einer Pinzette. Das Hochpumpen in den Wurzelkanal geschieht mit glatten Miller-Nadeln. Wegen der Bruchgefahr dünner Glaspipetten sind heute Polyolefinpipetten (z. B. aus Polyäthylen), die man sich leicht selbst herstellen kann (s. S. 53), vorzuziehen. Es wird im allgemeinen eine Einwirkungszeit der Säuren von 5 bis 10 Minuten vorgeschlagen. Dabei soll die entsprechende Säure mehrmals abgesaugt und durch frische Substanz ersetzt werden. Anschließend erfolgt die Neutralisation mit einer gesättigten Natriumhydrogenkarbonatlösung. Daran schließt sich die mechanische Aufbereitung an. Von der zusätzlichen Benetzung der Handinstrumente mit Säuren ist wegen der Säurekorrosion abzuraten.

b. Chelatoren:

Chelatoren sind Substanzen, die mit einem Zentralion unter Ausbildung eines oder mehrerer Ringe Komplexverbindungen eingehen. Die Wirkung der Chelatoren bei der chemischen Wurzelkanalaufbereitung besteht in dem Eingehen einer festen, wasserlöslichen Bindung der Ca^{2+} -Ionen aus dem Apatitgefüge des Wunddentins (näheres s. Kap. III). Hier seien zunächst nur die verschiedenen Chelatoren genannt, die in der zahnärztlichen Praxis verwendet werden bzw. in Untersuchungen erprobt worden sind.

1. Verifix: (Fa. Woelm). Zusammensetzung (nach Schüle, 55):

Acid. citric.	10,0
Phenylhydrarg. acet.	0,01
Excip.	ad 100

Die Zitronensäure kann sowohl als Säure (Protonendonator) wie auch als Chelator wirken.

2. Identolys: (Fa. Identoflex). Besteht aus Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA^{+}) unbekannter Konzentration. Der pH-Wert ist auf 8,5 eingestellt (nach Schüle).

3. Calcinase EDTA: (Fa. Lege artis). 20%ige Lösung des Dinatriumsalzes der EDTA, pH-Wert 7,3 (nach Schüle).

4. Largal ultra: (Fa. Septodont). Zusammensetzung nach Maschinski (33): 15 % EDTA 0,7 % Netzmittel.

+) Als Abkürzung für Äthylendiamintetraessigsäure wird entweder ÄDTE (bzw. AeDTE) oder EDTA angegeben. EDTA steht dabei für die englische Schreibweise ethylenediaminetetraacetic acid. Im Gegensatz zur deutschsprachigen chemischen Literatur ist in der medizinischen Literatur die englische Abkürzung gebräuchlicher.

5. EDTA-Lösung nach Östby (41): Zusammensetzung:

Dinatriumsalz der EDTA	17 g
5n NaOH	9,25 ml
Aqua dest.	ad 100 ml.

6. EDTAC: Eine von Östby und van der Fehr (11) angegebene Modifikation der Östby'schen EDTA-Lösung:

Dinatriumsalz der EDTA	143,00 g
Cetavlon	0,84 g
Aqua dest.	ad 1000,0 ml.

Diese Lösung enthält zusätzlich Cetyltrimethylammoniumbromid (Cetavlon, Cetrimid), das die Oberflächenspannung herabsetzt und damit eine schnellere Diffusion und eine bessere Benetzbarkeit der Wurzelkanalwand bewirken soll.

7. Mononatrium-EDTA: Die maximale Konzentration wird von Nester (37) mit 0,085 Mol/l angegeben.

8. Dinatrium-EDTA: Nach Nester beträgt die maximale Konzentration 0,18 Mol/l.

9. Trinatrium-EDTA: Nester verwendet die maximale Konzentration von 0,879 Mol/l, gelöst in Aqua bidest.

10. Tetranatrium-EDTA: Die maximale Konzentration wird von Nester mit 1,225 Mol/l angegeben. Da die Lösung stark basisch reagiert, wurde sie mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt.

11. Dinatrium-EDTA/Harnstoffperoxid: Stewart, Kapsimalas und Rappaport (59) geben eine Lösung an, die 15 % Dinatrium-EDTA und 10 % Harnstoffperoxid enthält.

c. Organolytisch wirkende Substanzen:

Substanzen, die den organischen Bestandteil des Dentins angreifen, nutzen im wesentlichen die Effekte der Oxydation, Chlorabspaltung und Alkalisierung aus oder kombinieren diese Wirkungen. Im folgenden sind nur die organolytisch wirksamen Verbindungen aufgeführt. Reine Desinfektionsmittel blieben unberücksichtigt.

1. Kalilauge: 15%ige Lösung. Die Gewebsauflösung erfolgt über Proteolyse und Verseifung, d. h. Spaltung der Ester in Alkohole und organische Säuren, von Fetten.

2. Natriumhypochlorit: Es handelt sich um das Natriumsalz der unterchlorigen Säure, NaOCl . Meistens wird eine 5%ige wässrige Lösung verwendet. Da die Lösung nur im alkalischen Milieu beständig ist und sich bei neutraler Reaktion zersetzt, läßt die Wirkung nach 3 Monaten erheblich nach (nach Ketterl, 25). Nach Maschinski (33) führt schon eine über 1%ige Lösung zur Gewebsauflösung, indem Eiweiß in lösliches Natriumalbuminat übergeführt wird. Die Lösung ist außerdem bakterizid.

3. Pepsin: Verwendet wird meist eine gesättigte Lösung von Pepsin in 1%iger Salzsäure, da das pH-Optimum für Pepsin bei 1,5 bis 2,5 liegt. Pepsin spaltet die Eiweißmoleküle spezifisch bei Phenylalanin- und Tyrosinbindungen sowie zwischen Leucin und Glutaminsäure. Im Mittel sollen 10 % der Peptidbindungen gespalten werden (nach Karlson, 23).

Da die Lösung auf Grund ihres Gehaltes an Salzsäure gleichzeitig auch den Hydroxylapatit angreift, werden zwangsläufig Hydroxylionen freigesetzt, die das notwendige saure Milieu neutralisieren. Deshalb ist zusätzlich auf eine Abpufferung der obigen Lösung zu achten. Bei

einem Zusatz von NH_4^+ -Ionen werden die OH^- -Ionen des Hydroxylapatits so abgepuffert, daß sie mit den NH_4^+ -Ionen zu undissoziiertem NH_4OH zusammentreten.

4. Trypure Novo: (Fa. Novo). Es handelt sich nach Schüle (55) um 50 mg kalziumstabilisiertes Trypsin in 15 ml Lösungsmitteln. Da das pH-Optimum bei 7 bis 9 liegt, empfiehlt Schüle, den Wurzelkanal vorher mit Calxyl-Milch zu alkalisieren. Trypsin spaltet spezifisch Lysyl- und Arginylbindungen der Peptidkette. Native Eiweiße sollen dabei viel langsamer angegriffen werden als denaturierte (Karlson).

5. Antiformin: Zusammensetzung nach Schüle: 10,5%iges Natriumhypochlorit und 7 % Natronlauge zu gleichen Volumenteilen. Durch den Zusatz der Natronlauge ist ein alkalisches Milieu gewährleistet, so daß sich das Natriumhypochlorit nicht zersetzt. Die Wirkung beruht einerseits auf der Fähigkeit des NaOCl , Eiweiße in lösliches Natriumalbuminat überzuführen. Andererseits besitzt die Natronlauge ebenfalls proteolytische Eigenschaften und greift zudem noch die Fette an, indem diese durch Verseifung gespalten werden.

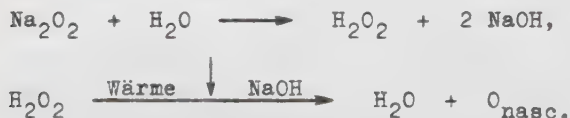
Bei der Verwendung von Antiformin ist wegen der großen Ätzwirkung Vorsicht geboten. Gewebe, die vorher mit Phenolderivaten (Chlorphenol, Chlorphenol-Kampfer u. a.) behandelt wurden, lassen sich nur noch schwer mit Antiformin auflösen. Das gleiche soll auch für reines NaOCl gelten (nach Haunfelder, 14).

6. Neoantiformin: Nach Haunfelder herrscht beim Neoantiformin (Präparat Pulpolyt) die alkalische Wirkung der Natronlauge vor, während die Eigenschaften des NaOCl eine geringere Rolle spielen. Es soll im Vergleich zur 5%igen, reinen NaOCl -Lösung die organischen Reste weitaus schneller

ler lösen. Die medikamentöse Vorbehandlung der Pulpa spielt bei diesem Präparat keine Rolle.

7. Kalium/Natrium: Es handelt sich um eine historische Methode, die von Schreier angegeben wurde (nach Preiswerk, 47). Näheres s. S. 9 .

8. Natriumperoxid: Natriumperoxid, Na_2O_2 , ist ein gelbliches Pulver, das in Verbindung mit Wasser Natronlauge und Wasserstoffperoxid bildet (nach Haunfelder). Da diese Reaktion durch die Lösungswärme des Na_2O_2 exotherm verläuft, zerfällt das Wasserstoffperoxid unter der gleichzeitigen katalytischen Wirkung des hydrolytisch gebildeten NaOH in Wasser und naszierenden Sauerstoff (nach Holleman-Wiberg, 17):



Die Natronlauge löst Eiweiße und Fette sowohl des Pulpenrestes als auch des organischen Dentinbestandteils, und der Sauerstoff wirkt oxydierend und in statu nascendi entkeimend.

Haunfelder ist der Ansicht, daß generell die Auflösung der organischen Dentinbestandteile zweckdienlicher ist als die Auflösung der anorganischen, da eine "strukturelle Veränderung nach Art einer Auflockerung der Kanalwände" mit organolytischen Substanzen schneller herbeizuführen ist als mit anderen Mitteln. Weichgewebe stellen für die regelrechte Kanalausschachtung ein viel größeres Hindernis dar als allgemein angenommen wird.

3. Aufbau des Dentins und Kristallchemie des Apatits

Die chemische Wurzelkanalaufbereitung kann ihren Angriffspunkt sowohl im anorganischen als auch im organischen Bestandteil des Dentins besitzen. Nach Rauen (48) besteht das Dentin zu 18 bis 24 % (Mittelwert 20,0 %) der Trockensubstanz aus organischem und zu 76 bis 82 % (Mittelwert 80,0 %) aus anorganischem Material, wobei hinsichtlich der anorganischen Komponenten folgende prozentuale Verteilung angegeben wird: ⁺⁾

	Mittelwerte in % der Trockensubstanz
Ca	27,0
P	13,0
Ca/P	2,07
CO ₂	3,30
Na	0,75
Mg	0,84
Cl	0,39
K	0,07

Tab. 3: Prozentuale Verteilung anorganischer Dentinkomponenten in der Trockensubstanz. Aus: Rauen (48).

- ⁺⁾ Anmerkung: Die Diskrepanzen in den Angaben über die chemische Zusammensetzung von Hartgeweben, die man an Hand der Literatur feststellen kann, beruhen auf folgenden Gründen: einmal besitzt das Analysenmaterial (z. B. Dentin) als biologisches Material keine einheitliche Zusammensetzung; jeder Zahn ist unterschiedlich mineralisiert. Hinzu kommt noch die Art der Aufbereitung der Ausgangssubstanz: man geht beispielsweise bei der Analyse von der Frischsubstanz oder von der Trockensubstanz aus (getrocknet wird entweder mit Heißluft bei etwa 120°C oder chemisch im Exsikkator mit Ca₂Cl₂, SiO₂, konz. H₂SO₄, P₂O₅ u. a.), wobei die flüssigen Bestandteile verloren gehen. Man kann das Material auch veraschen, wobei man eine Niedertempe-

Der organische Anteil des Dentins besteht nach Watzka (66) aus einer homogenen Kittsubstanz, kollagenen Fasern und aus den Fortsätzen der Odontoblasten (Tomes'sche Fasern). Nach histochemischen Untersuchungen von Johnson und Bevelander (22) finden sich Mukopolysaccharide und neutrale Polysaccharide vorwiegend im verkalkten, weniger im unverkalkten Dentin. Saure Polysaccharide kommen nur im unverkalkten Dentin vor. In der homogenen Kittsubstanz liegen die anorganischen Einlagerungen, die hauptsächlich aus Kristalliten des Hydroxylapatits bestehen. Die Kalzifikation dieser Kittsubstanz erfolgt in Kugelform. Es entstehen sogenannte Kalkosphäriten, deren Zwischenräume ebenfalls mineralisiert werden. Bleibt diese Verkalkung der Zwischenräume aus, so entstehen die sogenannten Interglobularräume (nach Hoffmann-Arthelm, 16).

Die Einlagerung der Mineralsalze im Dentin (Schmelz, Zement, Knochen) erfolgt in Form von Apatiten. Apatite sind Komplexverbindungen, bei denen ein zweiwertiges Metallion, hier das Ca^{2+} , als Zentralion vorkommt. Als Liganden treten drei neutrale Moleküle des tertiären Calciumphosphats auf, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, die je zwei Koordinationsstellen besetzen. Als Anionen (X^-) können OH^- , CO_3^{--} , F^- ,

ratur-(etwa bei $400-500^\circ\text{C}$) und eine Hochtemperaturveraschung ($900-1200^\circ\text{C}$) unterscheidet. Durch diese Maßnahme entziehen sich dann schon die leicht- und mittelschwerflüchtigen Bestandteile der Analyse. Letztlich kommt es auch auf die Art des chemischen Nachweises an. Durch unterschiedliche Grenzkonzentrationen und Erfassungsgrenzen der einzelnen Methoden sowie durch unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber Störionen können, je nachdem ob man naßchemisch, spektralanalytisch, chromatographisch oder nach anderen Nachweismethoden arbeitet, kleinere Unterschiede auftreten. Schließlich kann durch Summation der kleineren Unterschiede aller oben geschilderten Ursachen eine recht große Diskrepanz in den einzelnen Angaben resultieren.

HPO_4^{--} oder organische Säuren vorkommen:

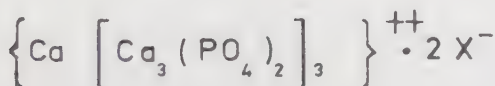


Abb. 5: Bruttoformel eines Apatits.
Aus: Leuthardt (31).

Entsprechend dem Anion spricht man von Hydroxyl-, Carbonat- oder von Fluorapatit.

Die Komplexverbindung baut ein hexagonales Kristallgitter auf, in dessen Maschen die Anionen locker gebunden sind, so daß sie gegenseitig ausgetauscht werden können. Röntgendiagramme haben gezeigt, daß im Knochen nur der Hydroxylapatit vorkommt, während im Zahnschmelz zumindest noch der Fluorapatit als weiterer Kristallbaustein vorhanden ist (nach Leuthardt, 31). Die Röntgendiagramme haben weiter ergeben, daß der Einbau der Mineralsalze in Form von ultramikroskopischen Kristallen (sog. Kristallite) erfolgt. Die Kristallite haben einen Durchmesser von etwa 50 Å und eine Länge von einigen 100 Å. Nach Untersuchungen von Johansen und Parks (21) sind die Kristallite im gesunden Dentin etwa 1000 Å lang und haben eine Dicke von 35 Å. Im kariösen Dentin beträgt die Länge 700 Å, die Dicke 40 Å. Die Kristallite des Apatits im Knochen sollen 1000 Å lang und 40 Å dick sein. Die Kleinheit der Kristallite bedingt eine ausgedehnte Oberfläche, so daß dort die Gitterkräfte nicht abgesättigt sind. Dadurch können sowohl Anionen (Carbonat, Phosphat, Citrat) als auch Kationen (Ca^{2+}) festgehalten werden. Sobel, Shaw, Hanok und Nobel (58) sprechen von einem kristallinen Kern aus Hydroxylapatit, der von einer amorphen Adsorptionsschicht umgeben ist. Diese Adsorptionsschicht besteht aus Carbonat, Citrat, Fluorid, Hydrogencarbonat, Phosphat, Hydrogenphosphat u. a. sowie auch aus den Kat-

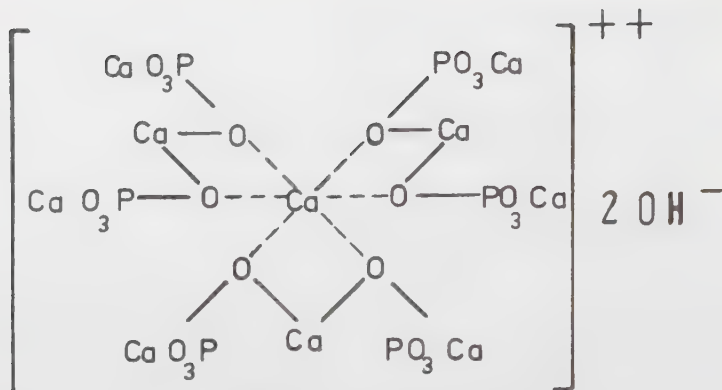


Abb. 6: Strukturformel des Hydroxylapatits.
Aus: Leuthardt (31).

ionen Ca^{2+} , Mg^{2+} und $\text{Mg}(\text{OH})^+$. Die Autoren sind der Meinung, daß die verschiedenen Beträge von Mg^{2+} , CO_3^{2-} , Citrat und anderen Ionen, die bei chemischen Analysen nachgewiesen werden können, aus dieser Adsorptionsschicht stammen. Die Adsorptionsschicht des Hydroxylapatitkernes wird noch von einer Hydrationshülle fest umgeben. Diese Hydrationshülle soll 18 mMol Wasser auf 1 g Hydroxylapatit enthalten.

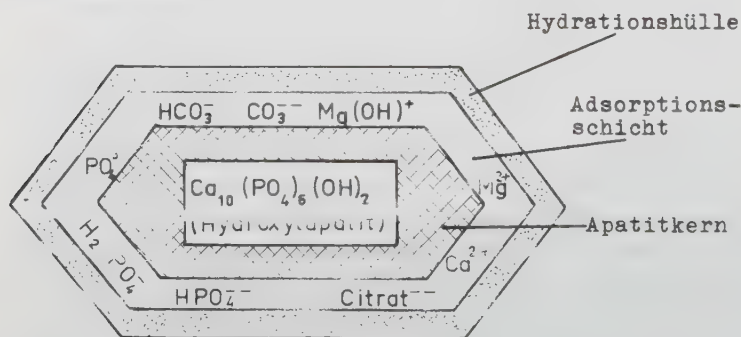
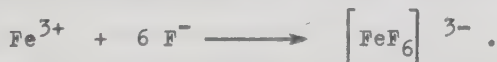


Abb. 7: Hydroxylapatitkern mit Adsorptionsschicht und Hydrationshülle.
Aus: Sobel, Shaw, Hanok und Nobel (58).

4. Komplexchemie der Chelate

Neben der Ionenbindung, der Elektronenpaarbindung und der metallischen Bindung gibt es in der Chemie noch Moleküle, die komplex gebunden sind. Darunter versteht man Verbindungen, die aus einem Zentralion und einigen darum herum angeordneten Liganden, den Elektronendonatoren, bestehen. Als zentrales Teilchen fungiert meistens ein Metallion. Die Komplexe können nun einerseits durch die Ausbildung einer Ionenbindung zwischen Zentralion und Ligand und andererseits durch eine Elektronenpaarbindung zwischen beiden entstehen. Im ersten Falle beruht ihr Zusammenhalt auf der elektrischen Anziehung. Von dem positiv geladenen Zentralion wirken auf negativ geladene Ionen elektrische Feldkräfte, die nach allen Richtungen des Raumes gleichmäßig wirken. Die Zahl der Liganden, die an einem Zentralteilchen angelagert werden können, hängt sowohl von der Größe des Zentralions als auch von der des Liganden ab, und wird als Koordinationszahl bezeichnet. Komplexe der oben geschilderten Art nennt man Anlagerungskomplexe. Ihre Bildung erfolgt hauptsächlich in Lösungen, wenn die Ligandionen im Überschuß vorhanden sind. So können sich an ein dreiwertiges Fe-Ion sechs einwertige Fluoridionen zum Eisen(III)-hexafluorid-Komplex anlagern:



In diesem Falle hat das Fe^{3+} -Ion die Koordinationszahl 6, und der gesamte Komplex liegt in ionisierter, gelöster Form vor. Die Komplexe können aber auch für sich bestehen und in ein Ionengitter eingebaut werden (z. B. in $\text{Na} \left[\text{Ag}(\text{CN})_2 \right]$). Sie liegen dann in fester, salzartiger Form vor.

Bei den Anlagerungskomplexen können anstelle von Ionen als Liganden auch Dipolmoleküle herangezogen werden, so z. B. das Wasser- oder das Ammoniakmolekül. Beim Wasser-

molekül erfolgt die Bindung der beiden Wasserstoffatome mit dem Sauerstoffatom unter einem Winkel von $104^{\circ}40'$. Dadurch fällt der Schwerpunkt δ^- der negativen Ladung, der im Sauerstoffatom lokalisiert ist, nicht mit dem Schwerpunkt δ^+ der positiven Ladung, der sich in der Mitte zwischen den beiden H-Atomen befindet, zusammen.

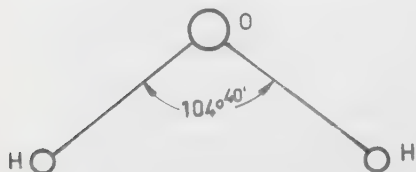


Abb. 8: Bindungswinkel
beim Wassermolekül.
Aus: Kaufmann und Jecklin
(24).

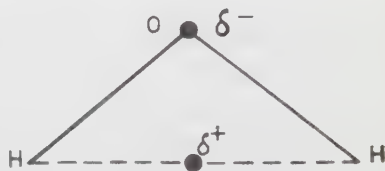


Abb. 9: Ladungsschwer-
punkte beim Wassermolekül.
Aus: Kaufmann und Jecklin.

Das Wassermolekül besitzt daher einen Dipolcharakter mit einem negativen Pol auf der Seite des Sauerstoffs und einem positiven Pol auf der Seite der Wasserstoffatome. So erfolgt z.B. die Bildung eines Magnesiumhexaaquo-Komplexes, bei dem ein Mg-Ion von 6 H_2O -Molekülen als Liganden umgeben wird: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Die Koordinationszahl beträgt 6. In der räumlichen Anordnung befinden sich die Liganden (H_2O -Moleküle) in den Ecken eines Oktaeders, in dessen Zentrum das Zentralion (Mg^{2+}) lokalisiert ist. Die Wassermoleküle sind dabei so ausgerichtet, daß ihre negativen Pole gegen das positiv geladene Zentralion zeigen (nach Kaufmann und Jecklin, 24). Die meisten anorganischen Ionen liegen so in Lösung in Form ihrer Aquokomplexe vor.

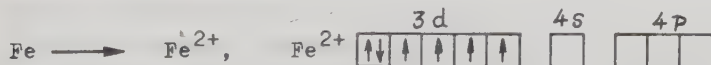
Bei der eben geschilderten Form eines Anlagerungskomplexes spricht man von einem Ion-Dipol-Komplex, während der oben zitierte Eisen(III)-hexafluorid-Komplex einen Ion-Ion-Komplex darstellt.

Koordinationsverbindungen - oder Komplexe - können aber auch durch Eingehen einer Elektronenpaarbindung entstehen. Die auf diese Art gebildeten "Durchdringungskomplexe" weisen einen wesentlich stärkeren Zusammenhalt auf. Sie sind also gegen chemische Umsetzungsreaktionen erheblich stabiler. So ist es z. B. beim Hexacyanoferrat(II)-Komplex, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, nicht möglich, Fe^{2+} - und CN^- -Ionen analytisch nachzuweisen, ohne die Komplexverbindung vollkommen zu zerstören.

Für das Zustandekommen von Durchdringungskomplexen müssen einige Bedingungen erfüllt sein: das Zentralion muß in seiner Elektronenkonfiguration freie p- und d-Plätze aufweisen. Die meisten Durchdringungskomplexe werden von Elementen mit freien d-Plätzen (sog. d-Elemente) gebildet, hauptsächlich Elemente der IV. bis VII. Nebengruppe des Periodensystems. Auf der anderen Seite müssen die Liganden mindestens ein einsames Elektronenpaar aufweisen, so wie z. B. NH_3 , CN^- , H_2O . Die Bildung eines Durchdringungskomplexes sei an Hand des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes beschrieben: die Elektronenkonfiguration des Eisenatoms kann wie folgt angegeben werden:

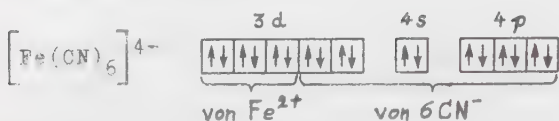


Beim Übergang zum zweiwertigen Eisenion werden die beiden 4s-Elektronen abgegeben; hierdurch ergibt sich folgende Elektronenverteilung:



Die (oder das) einsame Elektronenpaare des Liganden (Elektronendonator) werden nun in die Elektronenschale des Zentralions eingebaut. Da das bindende Elektronenpaar allein vom Liganden geliefert wird, spricht man von einer semipolaren Elektronenpaarbindung. Durch paarweises Zusammenrücken der Elektronen des Eisenions werden

6 Orbitals frei, die von 6 Elektronenpaaren der Liganden eingenommen werden:

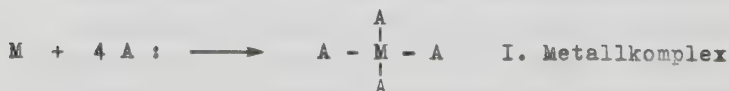


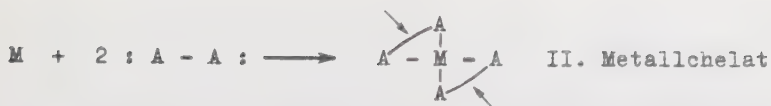
Damit besitzt das Eisen insgesamt 36 Elektronen (weitere 18 zuzüglich zu den oben eingezeichneten befinden sich auf den 1s- bis 3p-Schalen) und hat damit die Elektronenkonfiguration des Kryptons erreicht: die Bildung von Komplexen stellt also für die Elemente eine Möglichkeit dar, die stabile Edelgaskonfiguration ihrer Elektronen zu erreichen.

In dem oben geschilderten Fall des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes spricht man von einer d^2sp^3 -Bindung, da die Elektronenpaare der Liganden zwei d-, ein s- und drei p-Orbitale des Zentralions Fe^{2+} besetzen (nach Kaufmann und Jecklin, 24).

Einen besonderen Typus von Verbindungen in der Komplexchemie stellen die Chelate dar. Diese entstehen, wenn der mit dem Metallion (Zentralion) reagierende Ligand zwei oder mehrere Gruppen mit Elektronendonatoreigenschaft besitzt, so daß sich bei der Reaktion zwischen Zentralion und Liganden ein oder mehrere Ringe entstehen. Diese cyclischen Verbindungen erhielten ihren Namen aus dem griechischen $\chi\eta\lambda\gamma$, was soviel wie Knebelschere bedeutet, da die Donatorgruppen das Zentralion wie mit Knebelscheren (oder -zangen) umfassen.

Nach Martell und Calvin (32) kann man einen Komplex und ein Chelat auf folgende Weise schematisch darstellen:





Hierbei sind M ein Metallion, A: ein Komplexbildner mit einer Elektronendonatorgruppe und : A - A : ein Chelatbildner mit 2 Donatorgruppen (: = Donatorgruppe; die Pfeile weisen auf die Ringbildung im Chelat hin).

Fast alle Metalle des Periodensystems bilden Komplexe oder Chelate. Obwohl die Zahl der Komplex- und Chelatbildner sehr groß ist, treten als Donatoratome nur die nichtmetallischen Elemente der Gruppen V und VI auf, vorwiegend Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel (nach Martell und Calvin).

Die Tendenz zur Komplex- und Chelatbildung kann, wie schon gesagt, mit dem Bestreben des Zentralions erklärt werden, seine unvollständig besetzten Elektronenniveaus aufzufüllen und damit die Edelgaskonfiguration anzunehmen. Dabei wird diese ideale Elektronenverteilung nicht immer erreicht. Stets werden aber stabilere Konfigurationen erzielt. In einigen Fällen werden dabei Komplexe gebildet, bei denen die Elektronenanzahl des Zentralions größer ist als die des betreffenden Edelgases (z. B. bei Co^{2+} und Ni^{2+}). Man nimmt dabei an, daß eine starke Tendenz zur Ausbildung symmetrischer (ebener, tetraedischer, oktaedrischer oder kubischer) Strukturen besteht.

Das hervorstechendste Merkmal der Chelate ist ihre außerordentliche Stabilität, die durch die Ausbildung spannungsfreier 5- oder 6-Ringe bedingt ist. Die Anzahl der Chelatringe bedingt die Komplexstabilität. Bei den EDTA-Komplexen steigert jeder Chelatring die Stabilität etwa um den 100fachen Wert.

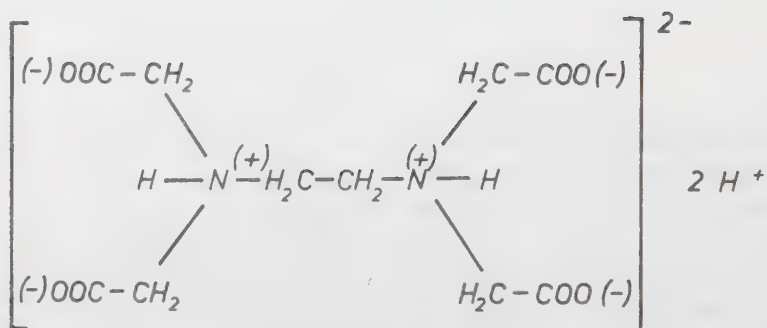


Abb. 10: Strukturformel der Äthylendiamintetraessigsäure.
Aus: Jander und Jahr (20).

Die Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) wurde um 1905 im Chemischen Institut der Universität Bonn entdeckt (nach Bergerhoff, 2). Im IG-Farbenwerk Mainkur wurde die Substanz 1935 weiterentwickelt und erstmals 1936 in Form des Tetranatriumsalzes (Na_4 - EDTA) durch die IG-Farbenindustrie in die Technik eingeführt (DRP 638071, 1936; nach Römpf, 50). Es handelt sich um ein weißes, wasserlösliches Pulver mit einem Molekulargewicht von 380,20 und der Bruttoformel $(\text{NaOOCH}_2\text{C})_2\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{N-(CH}_2\text{COONa)}_2$. Als Handelsnamen seien Trilon B, Versenat, Versene, Calsol, EDTA, Sequestrene, Tetrin, Titriplex, Aquamollin, Komplexon III und Cheelox genannt.

Die Lösungen der EDTA und die ihrer Na-Salze sind stabil und werden nur von stärksten Oxydationsmittel angegriffen. Die Anwendung reicht von der Ausschaltung von Ca- und Mg-Ionen aus hartem Wasser, von Fe-Ionen im Gebrauchswasser von Färbereien, von radioaktiven Metallionen von Oberflächen, von Schwermetallionen in der Kosmetik- und Nahrungsmittelindustrie bis in die Medizin hinein zur Auflösung von Nierensteinen, zur Behandlung von Augenverätzungen durch Kalk (Römpf), zur Senkung der

Ca-Ionenkonzentration am Herzmuskel bei Vergiftungen mit Herzglykosiden, zur Therapie einer Hypercalcämie verschiedener Genese, zur Verhütung der Blutgerinnung in Blutkonserven sowie als Antidot bei Metallvergiftungen durch Thallium, Blei (nach Kuschinsky, 27) und Plutonium (Römpf).

In der Chemie spielt die EDTA eine besondere Rolle bei der quantitativen titrimetrischen Bestimmung von Zink, Nickel, Calcium, Magnesium, Eisen, Wismut, Thorium, Kobalt, Kupfer und Cadmium. Vor allem die Ca-Bestimmung im Serum, Urin, in Lebensmitteln (Milch und Milchprodukte) und in anderen biologischen Flüssigkeiten ist bis zur Mikromethode ausgearbeitet worden. Ferner lassen sich mit Hilfe der EDTA chemisch nahe verwandte Elemente nebeneinander bestimmen, so z. B. Niob, Tantal und Titan (nach Langmyhr und Hongslo, 28) oder Barium, Strontium und Calcium (nach Afanaseva, 1).

Bei der Komplexbildung der EDTA mit Metallionen tritt das Kation unabhängig von seiner Ladung mit der EDTA stets im Verhältnis 1 : 1 in Reaktion. Durch die sich ausbildenden 5-Ringe wird die Verbindung des Calciums mit der EDTA so stabil, daß selbst mit Oxalationen kein Ca-Oxalat ausgefällt werden kann, obwohl das Löslichkeitsprodukt des Ca-Oxalats mit $3,1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l extrem niedrig ist und die Oxalat-Methode zum empfindlichen analytischen Nachweis von Ca^{2+} -Ionen verwendet wird. Das Chelatbildungsvermögen mit Bariumionen ist so stark, daß selbst BaSO_4 mit einem Löslichkeitsprodukt von $8,6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l, d. h. nur etwa 2 mg BaSO_4 sind in 1 l H_2O löslich, von der EDTA aufgelöst wird (Jander und Blasius, 19).

5. Wahl und Konzentration des EDTA-Chelators

Die Wahl und die Konzentration des Chelators werden von folgenden Überlegungen bestimmt: da der Chelator mit Ca-Ionen im molaren Verhältnis von 1 : 1 reagiert, d. h. 1 Mol EDTA bindet 1 Mol Ca-Ionen, und der zur Verfügung stehende Applikationsraum (Wurzelkanal und Pulpencavum) begrenzt ist, muß von vornherein mit einer möglichst effektiven Lösung gearbeitet werden.

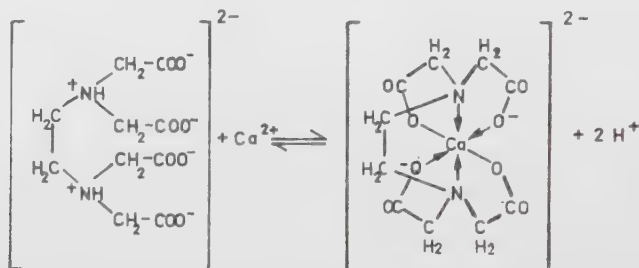


Abb. 11: Schematische Darstellung der Bildung eines Ca-EDTA-Komplexes.
Nach Jander und Blasius (19).

Da die EDTA im Molekül 4 Carboxylgruppen mit je einem abdissozierbaren Proton (H^+ -Ion) enthält, sind durch sukzessive Substitution der Protonen 4 Natriumsalze möglich. Somit stehen zusammen mit der freien Säure 5 Chelatoren zur Verfügung:

- | | | | |
|----------------------|---------------------------------|---|-----------|
| 1. EDTA | mit 4 abdissozierbaren Protonen | | |
| 2. Mononatrium-EDTA | " 3 | " | " |
| 3. Dinatrium-EDTA | " 2 | " | " |
| 4. Trinatrium-EDTA | " 1 | " | Proton |
| 5. Tetranatrium-EDTA | ohne abdissozierbare | | Protonen. |

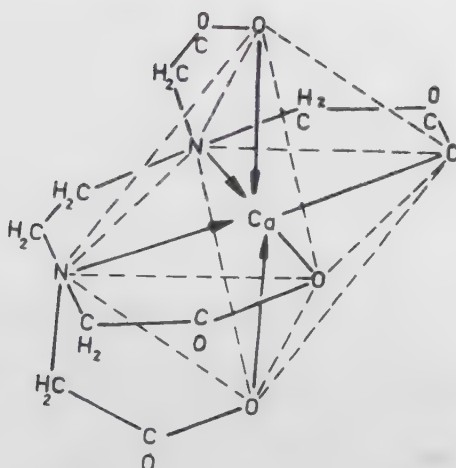


Abb. 12: Räumlicher Aufbau des Ca-EDTA-Komplexes.
Nach Jander und Blasius.

Besitzt das EDTA-Molekül aber abdissozierbare Protonen (H^+), so werden diese bei der Verbindung der EDTA mit einem Metallion freigesetzt, da das endständige Sauerstoffatom der Carboxylgruppe ($-C=O:$) jeweils eine Koordinationsstelle des Zentralions besetzt. Freigesetzte Protonen bedeuten aber einen Abfall des pH-Wertes zur sauren Seite hin, was nach Abb. 13 mit einer starken Verminderung der Chelationsfähigkeit verbunden ist. Somit ist es notwendig, die EDTA-Lösung gegen Protonen abzupuffern. Ersetzt man nun im Molekül der freien EDTA-Säure die abdissozierbaren Protonen der 4 Carboxylgruppen durch Na^+ -Ionen (oder durch andere einwertige Metallionen), so werden bei der Chelatbildung mit einem zweiwertigen Zentralion keine Protonen, sondern Na^+ -Ionen frei, und der pH-Wert ändert sich dabei nicht. Das Chelatbildungsvermögen bleibt also voll erhalten, ohne daß eine Puffersubstanz hinzugegeben werden muß. Man kann also mit einer Chelatorlösung arbeiten, die keinerlei Fremdionen enthält.

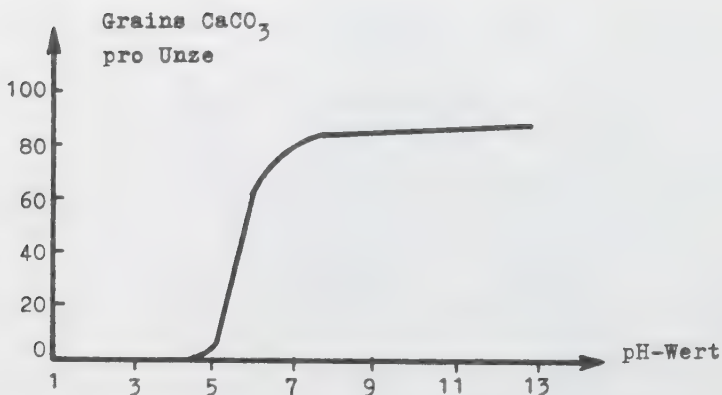


Abb. 13: Chelatbildungsvermögen der EDTA mit Calcium als Funktion des pH-Wertes.
1 grain per ounce = 2,1912 g/l.
Aus: Martell und Calvin.

Für den quantitativen Effekt der Chelatisierung spielt aus den auf Seite 42 angeführten Gründen die Konzentration des Chelators eine entscheidende Rolle. Da das Reaktionsverhältnis zwischen Chelator und der zu chelatierenden Substanz 1 : 1 lautet, bindet eine Lösung, die viele EDTA-Moleküle pro Volumeneinheit enthält auch viele Metallionen (hier: Ca-Ionen) in der Volumeneinheit. Nach Untersuchungen von Nester (37) besitzt das Tetranatriumsalz der EDTA die größte Löslichkeit und infolgedessen auch das beste Chelatisierungvermögen (siehe Abb. 14). In Abb. 15 ist das Chelatbildungsvermögen der freien EDTA unterschiedlicher Konzentrationen aufgetragen. Man sieht auch hier, daß bei einer hohen Chelatorkonzentration mehr Ca-Ionen gebunden werden als bei einer niedrigen EDTA-Konzentration.

Aus den oben angeführten Gründen ist also das Tetra-natriumsalz der EDTA der wirkungsvollste Chelator dieser Art. Das Salz wurde als Dihydrat von der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München, bezogen (Molekulargewicht: 416,20). In einem geeichten 50 ml Meßkolben wurden 28,094 g (Analysenwaage) in 50 ml Aqua bidest. unter

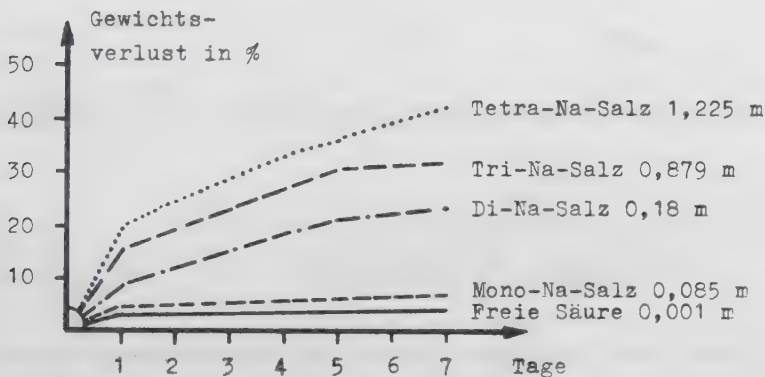


Abb. 14: Chelationsvermögen der höchsten Konzentration der freien EDTA, sowie ihrer 4 Natriumsalze. Nach Nester (37).

Wärmezufuhr gelöst. Nach dem Abkühlen - und auch nach Wochen - zeigte sich keinerlei Kristallausfall. Die gelöste Menge entspricht einer Konzentration von $28,094 \text{ g}/50 \text{ ml} = 561,88 \text{ g/l}$. Die Lösung war also $(561,88 : 416,2 =) 1,35$ molar. Eine Konzentrationssteigerung konnte in anderen Lösungsversuchen nicht erreicht werden, so daß 1,35 m als Maximum der molaren Konzentration angesehen werden muß. Nester (37) gibt die maximale Konzentration mit 1,225 Mol/l, Sand (53) mit 1,7 Mol/l an.

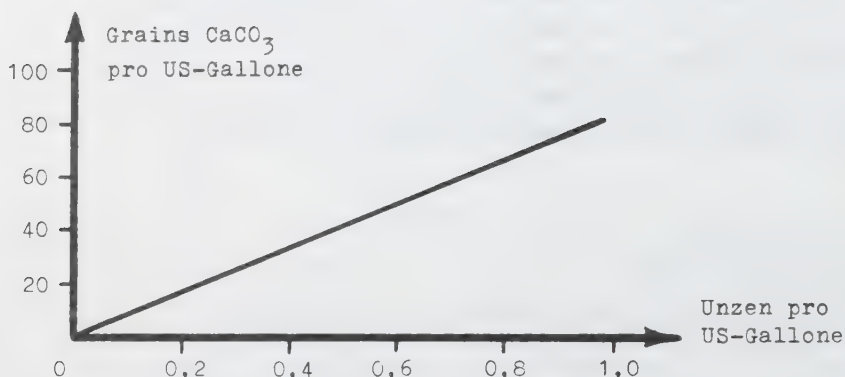
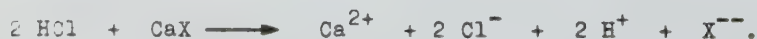


Abb. 15: Chelatisierung mit EDTA oberhalb pH 8.
 1 grain CaCO₃ per gallon = 17,1 mg/l.
 1 ounce per gallon = 7,5 g/l.
 Nach Martell und Calvin (32)

Die Lösung wurde ständig in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt. Auch die verwendete Mikropipette war aus dem gleichen Material, da Glasgefäße, sofern sie nicht aus Geräteglas hergestellt sind, über längere Zeit Calcium-Ionen an die EDTA-Lösung abgeben, wodurch die Wirkung des Chelators allmählich abnimmt.

Die Konzentration der Salzsäure wurde, um im Hinblick auf das Ca-Bindungsvermögen möglichst ähnliche Voraussetzungen zu schaffen, der des Chelators angepaßt. Da die Na₄-EDTA-Lösung die Molarität von 1,35 besaß, konnten 1 l der Lösung maximal $1,35 \cdot 40,08$ ($40,08 = \text{Atomgewicht des Calciums}$) = 54,108 g Ca-Ionen aus dem Apatitgefüge herausgelöst und chelatisiert werden.

Die Reaktionsgleichung für das Auflösen von Ca-Salzen mit Salzsäure lautet:



Nach Einsetzen der Atom- bzw. Molekulargewichte ergibt sich: 73 g Chlorwasserstoff ($2 \cdot 36,5$) lösen 40 g Ca. 73 g HCl/l können also ebenso viel Ca (40 g) lösen wie 1 l der molaren EDTA-Lösung. Da der Chelator aber 1,35 molar ist, muß die Salzsäure, um die entsprechende Menge Ca binden zu können, $1,35 \cdot 73 = 97,2$ g Chlorwasserstoff enthalten. Dies entspricht einer Konzentration von 9,7 g HCl/100 ml Wasser. Es wurde also durch Verdünnung der konzentrierten Salzsäure eine Lösung hergestellt, die in bezug auf ihren Chlorwasserstoffgehalt 9,7%ig war.

III. Eigene Untersuchungen

1. Material und Methodik

a) Vorbereitung der Zähne und Versuchsanordnung

Zur Verwendung kamen insgesamt 60 frisch extrahierte, einwurzelige Zähne, die bis zu ihrer unmittelbaren Verwendung in physiologischer Kochsalzlösung, die von Zeit zu Zeit neu angesetzt wurde, aufbewahrt wurden.

Die Versuchsreihen I und II, die über 5 und 10 Minuten Einwirkungszeit liefen, umfaßten je 15 Zähne. Die Versuchsreihen III, IV und V, die über 1, 3 und 8 Tage liefen, wurden mit je 10 Zähnen durchgeführt.

Bei jedem Zahn wurde zunächst die Wurzel von Resten des Desmodonts und Konkrementen befreit. Dann wurde die Krone unmittelbar unterhalb der Schmelz-Zement-Grenze mit einer dünnen Metallsäge abgetrennt. Zu diesem Zweck wurde der Zahn vorsichtig in einen kleinen Schraubstock, dessen Backen mit einem Gummifutter versehen waren, eingespannt. Der Backendruck war hierbei so bemessen, daß der Zahn fest eingespannt war, ohne jedoch den Zement oder das Wurzelkollagen zu verletzen. Die oberen Innenkanten der beiden Schraubstockbacken dienten auch als Sägeföhrer und bestimmten die horizontale Föhrung des Sägeblattes. Um eine

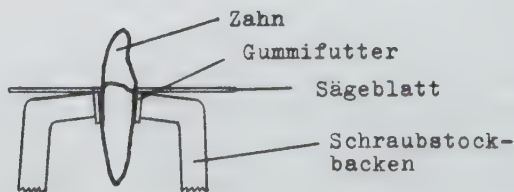


Abb. 16: Fixierung des Zahnes beim Sägeprozess und horizontale Föhrung des Sägeblattes

Hitzeentwicklung zu vermeiden und um den Dentin- und Zementstaub zu binden, wurde während des Sägeprozesses Zahn und Sägeblatt mit physiologischer Kochsalzlösung benetzt. Die abgetrennte Krone wurde verworfen. Aus der verbliebenen Wurzel wurde die Wurzelpulpa mit Extirpationsnadeln gründlich extirpiert und die Gängigkeit des Wurzelkanals mit Kerr-Handbohrer Nr. 1 überprüft. Durch vorsichtiges Abschaben der Kanalwand mittels der Hedströmfeile Nr. 1 wurde der nach der Extirpation der Pulpa verbliebene Odontoblastensaum entfernt. Um die Einwirkung beider Substanzen (EDTA und HCl) an ein- und demselben Zahn zu untersuchen, wurde folgende Aufteilung der Wurzel vorgenommen: 2 - 3 mm vom Apex entfernt wurde die Wurzelspitze abgetrennt und verworfen, und die verbliebene Wurzel wurde in der Mitte quer durchtrennt, so daß zwei annähernd gleich hohe Zylinder verblieben. Diese Zylinder waren im Durchschnitt etwa 4 - 5 mm hoch. Sämtliche Schnittflächen wurden auf Karborundpapier Nr. 390 NL der Fa. Hermes plangeschliffen. Die Dentinzylinder wurden dann mit physiologischer Kochsalzlösung abgespült, und der Wurzelkanal wurde mit einer Miller-Nadel, die mit Watte umwickelt war, mit Äther und Alkohol entfettet und getrocknet, um die Diffusion der Entkalkungsmittel zu beschleunigen. Auf einem gläsernen Objektträger wurde eine hauchdünne Wachsschicht aufgetragen und über einer Flamme nochmals verflüssigt. Danach wurden sofort die beiden Zylinder auf den Objektträger aufgesetzt, so daß durch das nun erkaltende Wachs ein flüssigkeits- und gasdichter Abschluß des Wurzelkanals gewährleistet war. Die Objektträger wurden zuvor - zwecks besserer Haftung des Wachses - mit Karborundpapier matt geschliffen. In Versuchen mit glatten Objektträgern und grünem Preponwachs zeigte es sich, daß nach Einbringen der fertig vorbereiteten Objektträgern in den Brutschrank (37°C) durch die Erwärmung die Zylinder samt Wachsabschluß ab-

geplatzt waren. Um den unteren Rand der Dentinezylinder wurde zusätzlich ein Wachsring aufgetropft. Der Wachsabschluß wurde jeweils unter Lupenkontrolle auf seine Dichtheit geprüft. Da man bei der in vivo Anwendung beider Substanzen das Pulpenkavum als zusätzliches Flüssigkeitsdepot heranziehen kann, wurde ein künstliches Cavum verwendet: auf die Zylinder wurde ein 2 - 3 mm hoher Ring aus einem Stückchen flüssigkeitsabstoßenden Silikonschlauches mit einem Wachsring aufge kittet. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, stets 10 µl der Entkalkungsflüssigkeiten bei allen Zylindern einzusetzen. Die obere horizontale Fläche der Zylinder wurde vor dem Aufbringen des Silikonschlauches bis an den Wurzelkanaleingang mit einem Ca-freien Lack überzogen, um eine Reaktion dieser Dentinefläche (und damit eine Entkalkung) mit EDTA bzw. HCl auszuschließen. Flüssiges Wachs erwies sich hierfür wegen der hohen Viskosität als unbrauchbar. Bei dem Versuch, einen Wachsabschluß bis an den Rand des Wurzelkanals heranzubringen, kam es oft vor, daß das Wachs in den Kanal hineinlief und so den betreffenden Zylinder unbrauchbar machte. Dagegen konnte der Lack mit einem feinen Marderhaarpinsel (Nr. 1) exakt bis an den Kanalrand aufgetragen werden (Lupenkontrolle).

Um die Zähne nach dem Aufwachsen und während der Versuche nicht austrocknen zu lassen, wurden die Zylinder mit einem gedrehten Wattefaden, der mit physiologischer Kochsalzlösung getränkt war, mehrmals umwickelt. Die Enden des Fadens wurden auf dem Objektträger mit Klebewachs fixiert.

Die so vorbereiteten Objektträger wurden in eine Plexiglasbox, deren Boden und Wände mit in physiologischer Kochsalzlösung getränktem Filtrierpapier ausgelegt wa-

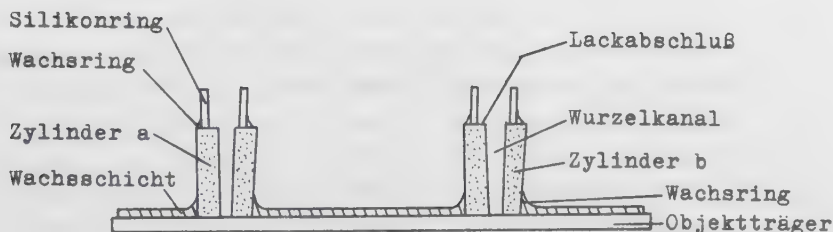


Abb. 17: Objektträger mit festgewachstem Dentin-
zylinder und Silikonring.

ren, gelegt. Die Box wurde dann für 2 Stunden in einen Brutschrank gestellt, dessen Temperatur auf 37°C eingestellt war. Danach wurden die einzelnen Zylinder wie folgt beschickt:

von den in den Versuchsreihen I und II von 1 - 15 durchnummerierten Zähnen - in den Reihen III, IV und V wurden die Zähne von 1 - 10 durchnummeriert - wurden die Dentinzylinder alternierend mit jeweils 10 µl EDTA oder HCl beschickt, so daß ^{bei} den Zähnen mit ungeraden Nummern (1, 3, 5, ...) die Zylinder a mit EDTA und die Zylinder b mit HCl, während bei den Zähnen mit geraden Nummern (2, 4, 6, ...) die Zylinder a mit HCl und die Zylinder b mit EDTA beschickt wurden. Mit "Zylinder a" wurde derjenige Teil der durchtrennten Wurzel bezeichnet, der koronalwärts lag. Entsprechend wurde mit "Zylinder b" der apical gelegene Teil benannt.

Die alternierende Auswahl der Zylinder wurde auf Grund der anatomischen Gegebenheiten des Wurzelkanals herangezogen. Das Wurzelkanalvolumen der Zylinder a war natürlich immer größer als das der entsprechenden Zylinder b. Je größer jedoch das Kanalvolumen ist, um so größer kann die Flüssigkeitsmenge sein, die im entsprechenden Zylinder Platz findet. Wären alle Zylinder a mit EDTA (oder HCl) beschickt worden, so hätte

die EDTA (bzw. HCl) die günstigere Ausgangsposition für eine Dekalzifizierung gehabt. Mit diesem Verfahren wurde so versucht, die unterschiedlichen Kanalvolumina a und b im Verlauf einer Versuchsreihe von 15 (bzw. 10) Zähnen zu kompensieren.

Bei den Versuchsreihen III, IV und V wurden die Silikon-schlauchstücke mit kleinen, dünnen Wachsplatten, die am Schlauchstück mit einem heißen und spitzen Skalpell festgewachst wurden, verschlossen. Die Dentinzylinder der Reihen I und II (5 und 10 Minuten Einwirkungszeit) blieben offen.

Die so vorbereiteten Zähne wurden dann für die entsprechenden Zeiten auf ihren Objektträgern in einen Brutschrank (37°C) gestellt.

Nach der Einwirkungszeit wurden die Entkalkungsflüssigkeiten der einzelnen Zylinder mit einer Mikropipette abgesaugt, die jeweiligen Volumina abgelesen und quantitativ in kleine, nummerierte Polyäthylengefäße übergeführt.

Die Volumina wurden jeweils mit 5 ml 0,25%iger Strontiumchlorid-Lösung verdünnt, um einmal durch die Volumenvergrößerung in günstige Meßbereiche zu kommen und um störende Phosphat-Ionen zu maskieren. Vor den eigentlichen Messungen, die aus zeitlichen Gründen für die Reihen I, II und III, IV, V getrennt vorgenommen wurden, wurden 2 Eichkurven aufgestellt. Die Konzentrationen und Absorptionen der Eichkurven sind in den Tabellen 4 und 5, die Eichkurven in den Abbn. 18 und 19 dargestellt. Dabei wurden die Absorptionen für jede Eichlösung zweimal gemessen (x_1 und x_2). Mit dem arithmetischen Mittelwert dieser Messungen ($\bar{x}$) und den entsprechenden Konzentrationen wurden dann die Eichkurven gezeichnet. Hierfür wurde aus Gründen der besseren Ablesbarkeit Millimeterpapier im Format DIN A 3 verwendet. Nach Aufstellung der Eichkurven wurden die Absorptionswerte für jede Probe

dreimal gemessen (x_1, x_2, x_3) und aus diesen Messungen der arithmetische Mittelwert der Absorption ($\bar{x}$) gebildet. Dieser Wert lieferte an Hand der entsprechenden Eichkurve den quantitativen Gehalt der Probe in μg (oder r) Ca^{2+} -Ionen pro ml der verdünnten Analysenlösung. Mit Hilfe der folgenden Umrechnungsformel wurde die Menge an Ca^{2+} -Ionen in der ursprünglichen (unverdünnten), aus dem jeweiligen Dentinzylinder abgesaugten Lösung ermittelt:

$$\frac{(5000 + \text{Anzahl d. } \mu\text{l d. Probe}) \cdot \text{Wert d. Eichk. abszisse (in } \mu\text{g/ml})}{1000 \cdot \text{Anzahl der } \mu\text{l der Probe}}$$

$$= \mu\text{g Ca}^{2+} / \mu\text{l.}$$

=====

Die Absorptionswerte der 5 Meßreihen und die Mengen an gelösten Ca^{2+} -Ionen sind in den Tabellen 7 bis 16 dargestellt.

b) Herstellung der Mikropipette

Die Beschaffung einer geeigneten Mikropipette zur Messung der eingesetzten und abgesaugten Volumina erwies sich zunächst als ein Problem.

Die volumetrische Forderung nach einem Gesamteinhalt von $10 \mu\text{l}$ mit einer Graduierung in μl wird zwar von einigen handelsüblichen Mikropipetten erfüllt, doch bestehen diese entweder aus Glas oder aus Metall (Stahl, V2A-Stahl), so daß sie entweder von der EDTA (Glas) oder von HCl (Stahl) angegriffen werden und damit nicht verwendet werden konnten (EDTA löst Ca-Ionen aus dem Glas und täuscht daher einen zu hohen Gehalt an Ca^{2+} nach der Demineralisation den Dentins vor).

Konstriktionspipetten aus Polyolefinen waren zwar in bezug auf die volumetrische Forderung und durch das chemisch inerte Material geeignet und auch im Handel erhältlich, jedoch war die Pipettenspitze viel zu dick, um in die Wurzelkanäle der Dentinzylinder eingeführt werden zu können.

Versuche, Enzympipetten aus Glas in der Flamme eines Bunsenbrenners auszuziehen und nachträglich zu silikonisieren, scheiterten, da der relativ dicke Glasmantel der Pipette und deren Kapillare sich etwa gleichmäßig beim Ausziehen verjüngten, und die Kapillare dabei so eng wurde - wenn der Außendurchmesser klein genug geworden war, um in den Wurzelkanal eingeführt werden zu können -, daß selbst das Aufsaugen von Wasser mit der Pipette unmöglich war und die Silikonisierung mit einer Silikonpaste erst recht nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Zur Herstellung einer Mikropipette, die allen Anforderungen genügte, wurde von einem Stück Polyäthylenschlauch mit dünner Wandstärke ausgegangen (in Anlehnung an Mattenheimer, 34). Der innere Durchmesser des Schlauches betrug 4,5 mm, der äußere 6 mm. Das Schlauchstück wurde nun in der Mitte hoch über einer kleinen Bunsenbrennerflamme unter ständigem Drehen erhitzt. Es durfte dabei nicht in der Flamme erhitzt werden, da sonst das Polyäthylen (Schmelzpunkt etwa 115°C) sofort zerschmolz und verbrannte. Sobald die Masse genügend weich geworden war, wurde das Schlauchstück außerhalb der Flamme mit beiden Händen auf etwa 40 cm Länge auseinandergezogen. Die Zugspannung wurde dann so lange beibehalten, bis das Polyäthylen erkaltet war, weil der Schlauch sich sonst unregelmäßig kontrahierte, sich kräuselte und damit unbrauchbar wurde. Das so ausgezogene Schlauchstück wurde dann in der Mitte mit einem Skalpell durchtrennt (Abb. 18).

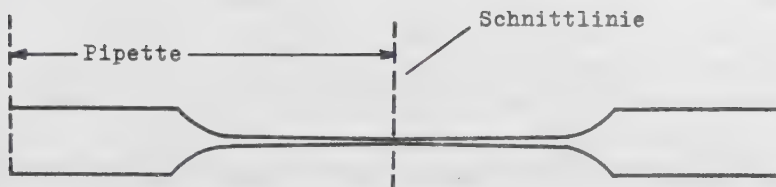


Abb. 18: Schematische Darstellung des ausgezogenen Polyäthylenschlauches.

Danach wurde das breite Ende der Pipette in der Bunsenbrennerflamme kapillar verengt, um den Strömungswiderstand der Luft zu vergrößern und somit die Pipette mit einem Mundschlauch besser füllen und entleeren zu können (nach Mattenheimer).

Die Eichung der Pipette erfolgte volumetrisch mit Hilfe einer Ganzglasmikropipette von 10 μl Gesamtinhalt und einer Graduierung in μl . Die Eichung erfolgte nicht mit Wasser, sondern mit Öl, um Verdunstungseffekte auszuschalten. Durch vorsichtiges Ausblasen der Flüssigkeitssäule aus der Ganzglasmikropipette wurde an der Pipetenspitze jeweils ein Tropfen von 1 μl herausgetrieben, der mit der Polyäthylenpipette aufgesaugt wurde. Auf dieser Pipette wurde dann am Ende der Flüssigkeitssäule von 1 μl eine entsprechende Marke angebracht. Die weitere Eichung erfolgte dann sukzessiv mit jeweils 1 μl bis zu einem Gesamtvolumen der Pipette von 10 μl . Die Eichung aller 1 μl -Volumina wurde fünfmal wiederholt und anschließend noch mit Konstriktionspipetten von 1 μl und 10 μl Inhalt kontrolliert.

Diese - wie oben beschrieben - hergestellte Mikropipette erfüllte nicht nur die im Rahmen dieser Arbeit gestellten Forderungen. Die Flexibilität ihrer dünn ausgezogenen Meßkapillare erwies sich beim Einbringen in die engen Wurzelkanäle der Dentinzylinder zudem noch als sehr vor-

teilhaft. Glaskapillaren entsprechender Dimensionen wären beim Verkanten in den Wurzelkanälen unweigerlich zerbrochen. Hinzu kommt noch die schwere Benetzbarkeit des Polyäthylens, die einen quantitativen Ausfluß aus der Pipette und damit eine exakte Beschickung der Dentin-zylinder sowie die genaue Messung der Volumina nach der Einwirkungszeit wesentlich erleichterte.

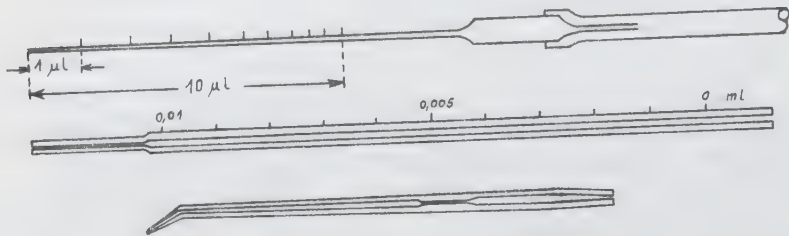


Abb. 19: Polyäthylenmikropipette (selbst hergestellt) mit kapillarer Verengung zur Vergrößerung des Luftwiderstandes und mit Mundschlauch; Ganzglasmikropipette, Konstriktionspipette (von oben nach unten).

c) Atomabsorptions-Spektralphotometrie

Wird eine Salzlösung in einer Flamme zerstäubt, so erfolgt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine Dissoziation der Salz-moleküle unter Energieaufnahme in freie Atome. Ein kleiner Teil dieser Atome nimmt weiterhin Energie aus der Flamme auf und wird so zu angeregten Atomen. Diese Atome werden dadurch angeregt, daß Elektronen der äußeren Schale auf ein energetisch höheres Niveau angehoben werden. Dieses Niveau ist aber instabil. Nach einer Verweilzeit von durchschnittlich 10^{-8} bis 10^{-9} Sekunden springen diese energiereichen Elektronen wieder in ihre normale oder doch wenigstens in energieärmere Schalen zurück. Dabei wird die ursprünglich aufgenommene Energie, die zum "Anheben" der Elektronen diente, als

Licht spezifischer Wellenlänge (Spektrallinien) wieder abgegeben, und zwar wird pro Elektronensprung ein Photon ausgesandt. Wenn bei der thermischen Anregung in der Flamme Elektronen aus dem Atom herausgeschleudert werden, entstehen freie Ionen. Bei der Flammen-Emissionsanalyse (Flammenphotometrie) wird die Intensität des von den angeregten Atomen ausgesandten (emittierten) Lichtes bei einer für das betreffende Element spezifischen Wellenlänge photoelektrisch gemessen. Die Intensität des ausgesandten Lichtes ist innerhalb mittlerer Konzentrations- und Temperaturbereiche der Anzahl der Atome in der Flamme direkt proportional.

Bei der flammenphotometrischen Absorptionsanalyse werden zur Messung die nicht angeregten Atome benutzt. Ihre Konzentration in der Flamme ist um einige Zehnerpotenzen größer als die der emissionsfähigen Atome. Diese nicht angeregten Atome sind nun in der Lage, Energie in Form von spezifischen Wellenlängen (Resonanzlinien ihres Emissionsspektrums) zu absorbieren. So vermögen sie die Intensität eines derartigen Lichtstrahles beim Durchgang durch eine Flamme konzentrationsabhängig zu schwächen. Diesen Vorgang nennt man "atomare Absorption in der Flamme". Als Lichtquelle verwendet man sogenannte Hohlkathodenlampen, bei denen die Kathode jeweils mit dem gleichen Element (in spektralreiner Form) beschichtet ist, welches man in der Probe analysieren will. Wird ein solcher Lichtstrahl durch die Flamme geschickt, so sind spezifisch nur die Atome in der Lage, dieses Licht zu schwächen, deren Resonanzwellenlänge mit der Wellenlänge des Lichtstrahles identisch ist. Konstante Flammenbedingungen, wie Flammenlänge und Gasdrucke, vorausgesetzt, ist nach dem Lambert-Beer-Gesetz der Logarithmus des Quotienten I_0/I (I_0 = einfallendes Licht; I = austretendes Licht), den man als Extinktion bezeichnet, der Konzentration und der Schichtdicke des absor-

bierenden Mediums (hier die Flammenlänge) direkt proportional. Die große Empfindlichkeit dieser Methode, die für etwa 70 Elemente angewendet werden kann, beruht auf dem starken Überwiegen der nicht angeregten zu den emissionsfähigen Atomen in der Flamme. Im vorliegenden speziellen Fall des Ca-Nachweises beträgt das Verhältnis von angeregten zu nicht angeregten Atomen bei etwa 3000°K 1 : 370 000. Bisher hat man eine Empfindlichkeit von 0,0060 ppm/1 % Absorption erreicht, d. h. eine Lösung, die $6\text{ }\mu\text{g Ca}^{2+}$ pro Liter enthält, ruft noch ein Absorptionssignal von 1 % hervor. Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird mit einer Variabilität von weniger als $\pm 0,5\%$ angegeben (nach Paschen und Spieckermann, 44). Das Bauprinzip eines Atomabsorptions-Spektralphotometers ist in Abb. 20 wiedergegeben.

Zur Messung der Proben stand ein Atomabsorptions-Spektralphotometer "Perkin-Elmer", Modell 403, zur Verfügung. Dieses Modell arbeitet mit einem Doppelstrahlensystem, womit sich Schwankungen der Lampenintensität und Empfindlichkeitsänderungen am Detektor ausgleichen lassen. Es wurde bei einer Wellenlänge von 422,7 nm spektroskopiert. Die Gasdrucke für die Flamme betrugen 40 mm Hg für Acetylen und 60 mm Hg für Preßluft. Die Spaltbreite war auf Stufe 4, die Dämpfung auf Stufe 1 eingestellt. Der Abstand des Lichtstrahles über dem Flammenkegel betrug 40 mm, der Lampenstrom hatte eine Stärke von 10 mA. Die jeweiligen Durchflußgeschwindigkeiten in der Ansaugkapillare sind bei den Absorptionstabellen angegeben.

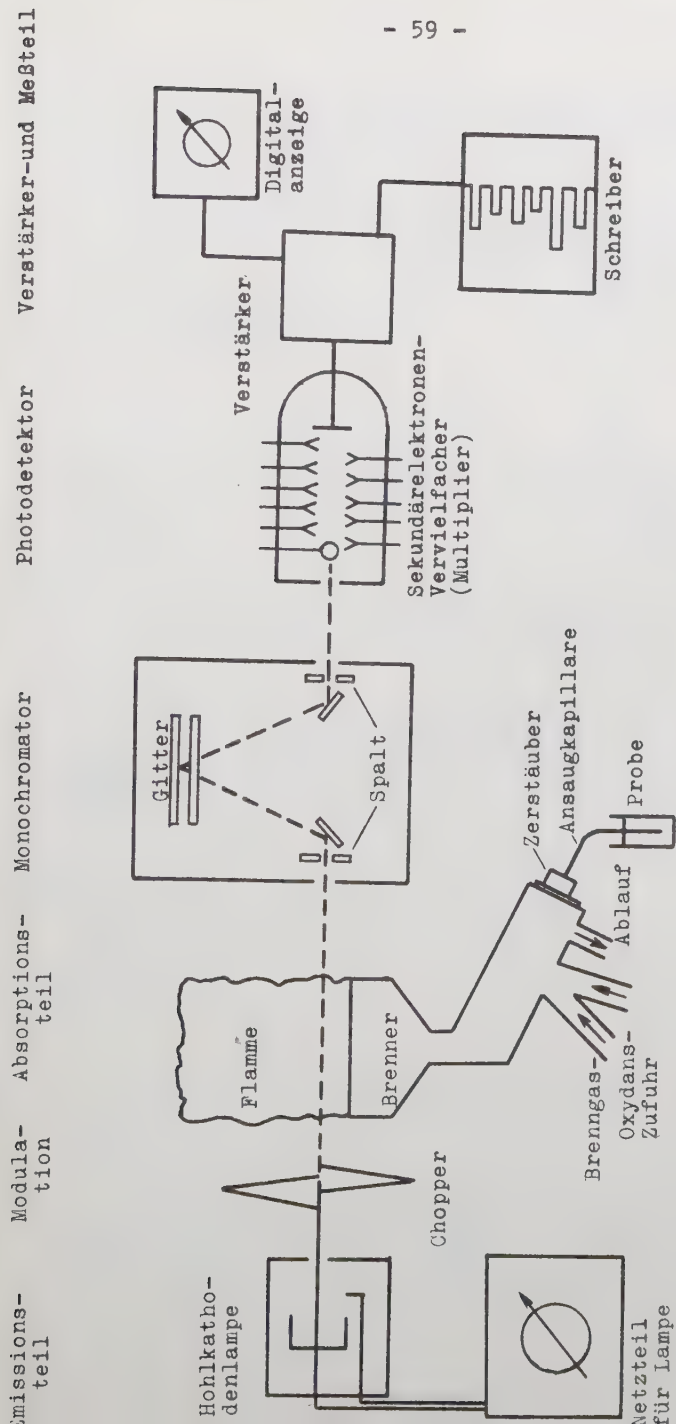


Abb. 20: Bauprinzip eines Atomabsorptions-Spektralphotometers (nach Paschen und Spieckermann, 44).

d) Statistische Verfahren und Beurteilung

1. Für jede Meßreihe wurde der arithmetische Mittelwert ($\bar{x}$) und die einfache Standardabweichung (s) nach folgenden Formeln berechnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad x_i = i\text{-ter Meßwert.}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n - 1}}$$

2. Mittelwerte und Standardabweichungen wurden in einem Säulendiagramm dargestellt.

3. Zur Prüfung auf Mittelwertsunterschiede zwischen den Behandlungen mit 5 Min., 10 Min. HCl und mit 1 Tag, 3 Tage, 8 Tage EDTA wurde eine einfache Varianzanalyse mit anschließendem Test nach Scheffé durchgeführt. Für den Test nach Scheffé gilt:

$$\frac{\sum a_i \bar{x}_i}{s \cdot \sqrt{\sum \frac{a_i^2}{n_i}}} > \sqrt{(k - 1) F_{\alpha, k-1, r}} \quad \text{und es muß}$$

gelten $\sum_{i=1}^k a_i = 0$.

k = Anzahl der Gruppen.

Übersteigt der berechnete Wert den für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 1 % tabellierten Grenzwert, so gilt der Unterschied als statistisch signifikant.

Ist der Prüfwert kleiner als der für 1 % tabellierte Grenzwert, aber größer als der 5 %-Wert, so gilt der Unterschied als auffällig.

Ist der Prüfwert kleiner als der tabellierte 5 %-Wert, so gilt der beobachtete Unterschied als zufallsbedingt und sachlich nicht vorhanden.

e) Eichlösungen und Eichkurven

Eichlösungen für die Reihen I, II, III, IV und V

Stammlösung: 10 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pro ml 0,25%iger Strontiumchlorid-Lösung; entspricht
2,7 mg Ca^{2+} /ml.

Eichlösung 1: 0,1 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl_2 -Lösung: 2,7 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Eichlösung 2: 0,3 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl_2 -Lösung: 8,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Eichlösung 3: 0,5 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl_2 -Lösung: 13,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Eichlösung 4: 0,7 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl_2 -Lösung: 18,9 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Eichlösung 5: 1,0 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl_2 -Lösung: 27,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Eichlösung 6: 1,5 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl_2 -Lösung: 40,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Eichlösung 7: 2,0 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl_2 -Lösung: 54,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Eichlösung 8: 3,0 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl₂-Lösung: 81,0 µg/ml.

Eichlösung 9: 4,0 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl₂-Lösung: 108,0 µg/ml.

Eichlösung 10: 5,0 ml der Stammlösung ad 100 ml
 SrCl₂-Lösung: 135,0 µg/ml.

Eichlösung	Konzentra- tion an Ca ²⁺ _{µg} /ml	x ₁	x ₂	$\bar{x}$
0,1ml CaCl ₂ ad 100ml SrCl ₂ -Lös.	2,7	0,046	0,045	0,046
0,3ml " "	8,1	0,113	0,110	0,112
0,5ml " "	13,5	0,190	0,186	0,188
0,7ml " "	18,9	0,295	0,256	0,276
1,0ml " "	27,0	0,345	0,320	0,333
1,5ml " "	40,5	0,504	0,525	0,515
2,0ml " "	54,0	0,650	0,756	0,703
3,0ml " "	81,0	0,903	0,899	0,901
4,0ml " "	108,0	1,346	1,195	1,271
5,0ml " "	135,0	1,440	1,334	1,387

Tab. 4: Absorptionen der Eichlösungen 1-10 für die Versuchsreihen I und II. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 1,3 ml/min.

Eichlösung	Konzentration an Ca^{2+} /ml	x_1	x_2	$\bar{x}$
0,1ml CaCl_2 ad 100ml SrCl_2 -Lös.	2,7	0,066	0,061	0,064
0,3ml " "	8,1	0,160	0,162	0,161
0,5ml " "	13,5	0,255	0,261	0,258
0,7ml " "	18,9	0,343	0,355	0,349
1,0ml " "	27,0	0,469	0,480	0,475
1,5ml " "	40,5	0,672	0,695	0,684
2,0ml " "	54,0	0,855	0,900	0,878
3,0ml " "	81,0	1,188	1,220	1,204
4,0ml " "	108,0	1,480	1,485	1,483
5,0ml " "	135,0	1,645	1,650	1,648

Tab. 5: Absorption der Eichlösungen 1-10 für die Versuchsreihen III, IV und V. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 1,5 ml/min.

Konzentration Ca $\mu\text{g/ml}$.	Absorption $\bar{x}$ für Eichkurve 1	Absorption $\bar{x}$ für Eichkurve 2
2,7	0,046	0,064
8,1	0,112	0,161
13,5	0,188	0,258
18,9	0,276	0,349
27,0	0,333	0,475
40,5	0,515	0,684
54,0	0,703	0,878
81,0	0,901	1,204
108,0	1,271	1,483
135,0	1,387	1,648

Tab. 6: Wertepaare Absorption-Konzentration für die Eichlösungen 1 und 2.

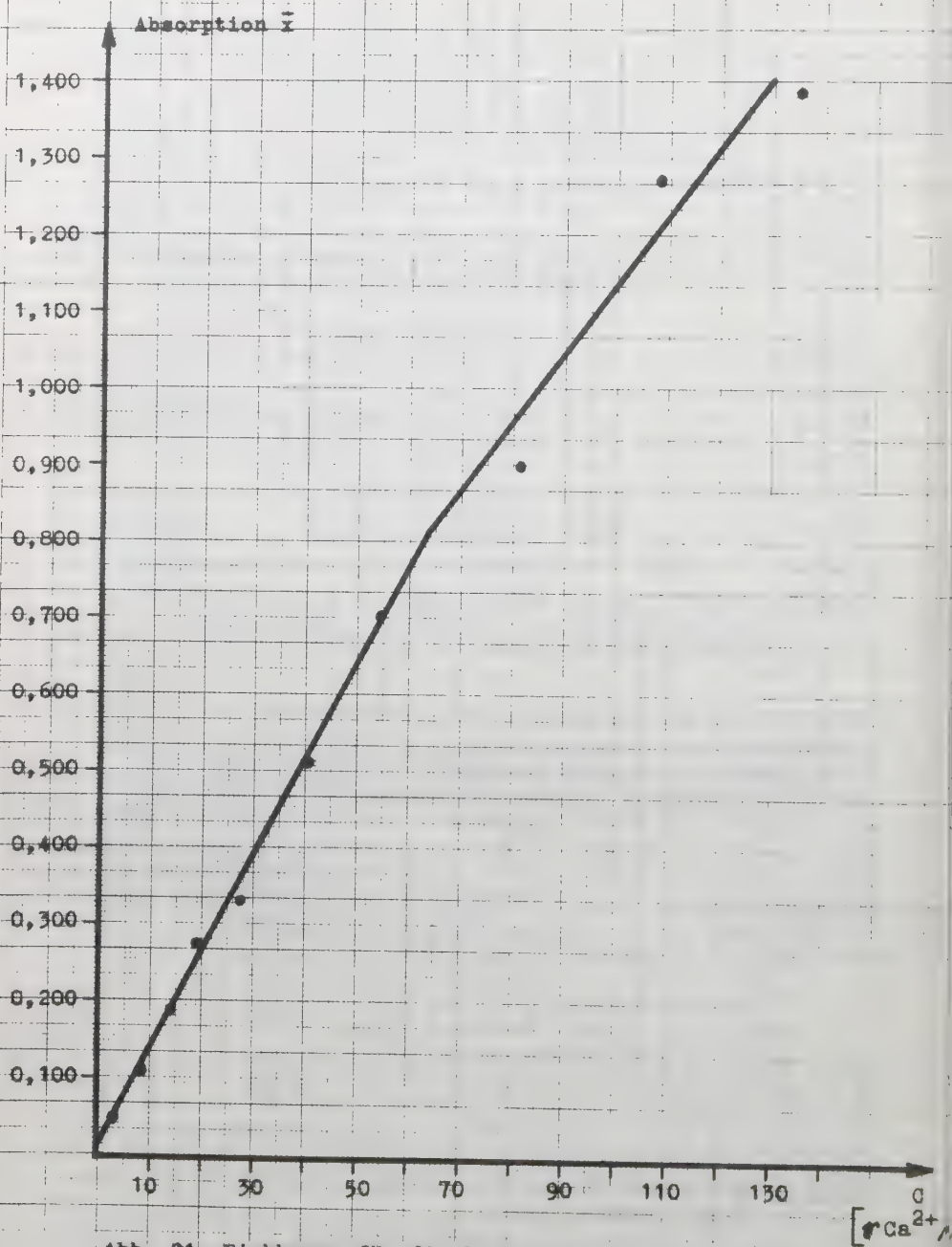


Abb. 21: Eichkurve für die Versuchsreihen I und II.

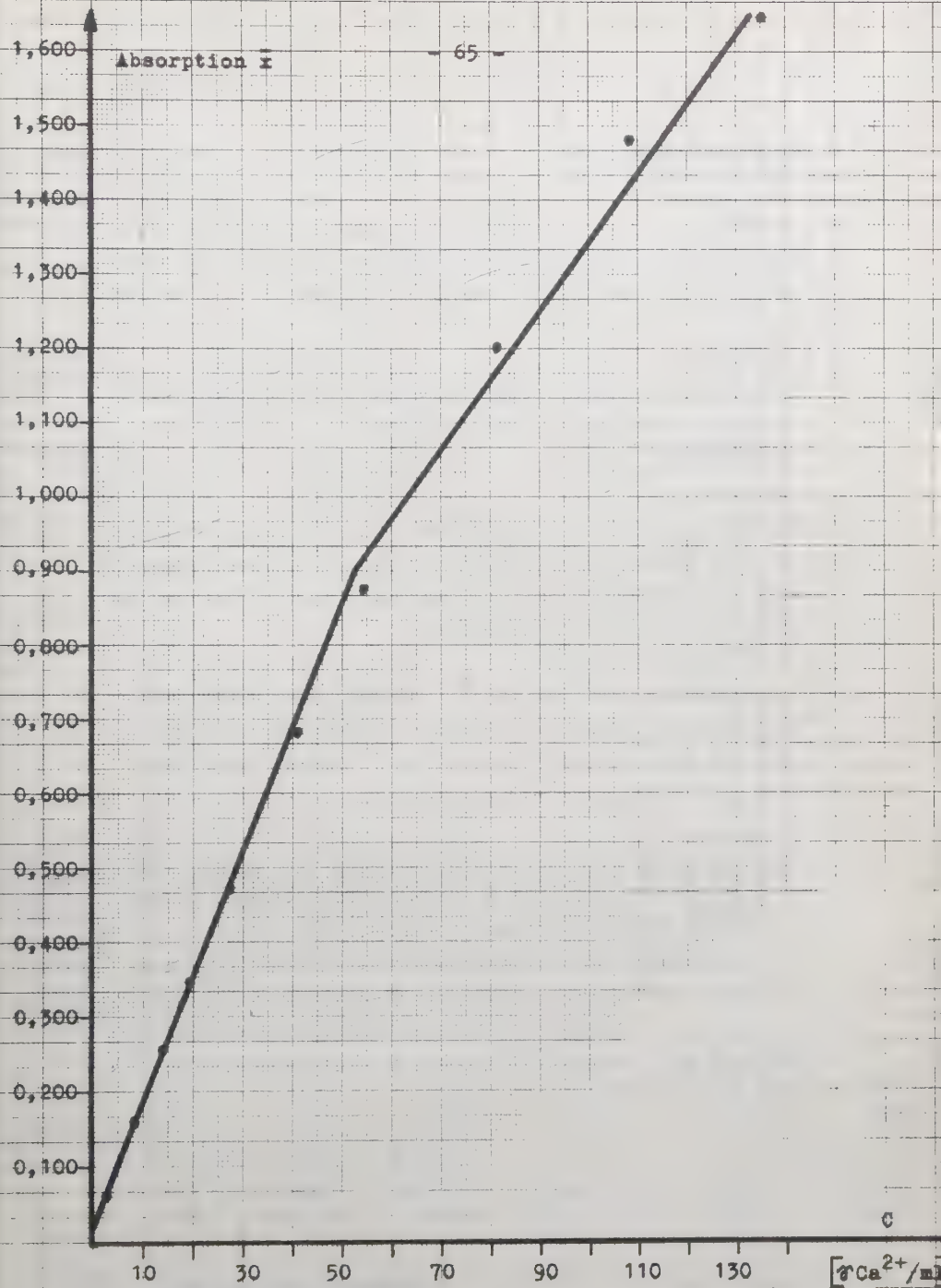


Abb. 22: Eichkurve für die Versuchsreihen III, IV und V.

2. Ergebnisse

In Tabelle 7 - 11 sind die einzelnen Meßwerte für die Absorption pro Versuch aufgeführt und in Tabelle 12-16 der aus der Absorption berechnete mittlere Ca^{2+} -Gehalt pro μl .

In Tabelle 17 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen pro Versuchsreihe aufgeführt und in Abb. 23 dargestellt.

Wie man aus der Tabelle 17 bzw. Abb. 23 sieht, kommt es bei der Einwirkung von EDTA bis zu einer Einwirkungszeit von 3 Tagen zu einer kontinuierlichen Zunahme des Ca^{2+} -Gehaltes im Lösungsmittel.

Die Anwendung von HCl für 5 - 10 Min. hat einen deutlich höheren Effekt als die Einwirkung von EDTA für die gleichen Zeiten und erreicht fast den Wert von EDTA nach der Einwirkung von 24 Stunden.

Zur Frage, ob sich die Einwirkung von HCl über 5 und 10 Min. zu der von EDTA 1, 3 und 8 Tage unterscheidet, wurde eine Varianzanalyse gerechnet, Tab. 18.

Die anschließenden linearen Kontraste nach Scheffé zeigten, daß sowohl der Unterschied zwischen 5, 10 Min. HCl und 1, 3, 8 Tage EDTA als auch der Unterschied zwischen 10 Min. HCl und 3 Tage EDTA statistisch signifikant ist.

Nr. +)	Sub- stanz	x_1	x_2	x_3	$\bar{x}$
I, 1a	EDTA	0,055	0,059	0,060	0,058
I, 1b	HCl	0,512	0,491	0,516	0,506
I, 2a	HCl	0,807	0,777	0,734	0,773
I, 2b	EDTA	0,024	0,023	0,022	0,023
I, 3a	EDTA	0,051	0,050	0,047	0,049
I, 3b	HCl	0,344	0,345	0,356	0,348
I, 4a	HCl	0,571	0,605	0,603	0,593
I, 4b	EDTA	0,044	0,039	0,046	0,043
I, 5a	EDTA	0,036	0,042	0,039	0,039
I, 5b	HCl	0,292	0,332	0,348	0,324
I, 6a	HCl	0,402	0,438	0,396	0,412
I, 6b	EDTA	0,028	0,029	0,030	0,029
I, 7a	EDTA	0,050	0,050	0,041	0,047
I, 7b	HCl	0,522	0,497	0,489	0,503
I, 8a	HCl	0,470	0,452	0,424	0,449
I, 8b	EDTA	0,028	0,023	0,022	0,024
I, 9a	EDTA	0,061	0,063	0,060	0,061
I, 9b	HCl	0,405	0,387	0,384	0,392
I, 10a	HCl	0,454	0,467	0,411	0,444
I, 10b	EDTA	0,031	0,039	0,026	0,030
I, 11a	EDTA	0,027	0,033	0,036	0,032
I, 11b	HCl	0,364	0,409	0,373	0,382
I, 12a	HCl	0,812	0,844	0,897	0,851
I, 12b	EDTA	0,036	0,037	0,036	0,036
I, 13a	EDTA	0,037	0,036	0,035	0,036
I, 13b	HCl	0,321	0,311	0,307	0,313

Tab. 7: Meßwerte und arithmetischer Mittelwert der Absorptionen der Versuchsreihe I, 5 Min. Einwirkungszeit.
Fortsetzung auf S. 68

Nr. +)	Sub- stanz	x_1	x_2	x_3	$\bar{x}$
I, 14a	HCl	0,513	0,491	0,463	0,489
I, 14b	EDTA	0,039	0,048	0,048	0,045
I, 15a	EDTA	0,041	0,031	0,013	0,028
I, 15b	HCl	0,650	0,655	0,642	0,649

Forts. Tab. 7: Meßwerte und arithmetischer Mittelwert der Absorptionen der Versuchsreihe I, 5 Min. Einwirkungszeit.

+) Anmerkung: Die römische Ziffer gibt die Versuchsreihe mit der entsprechenden Einwirkungszeit an. Die arabische Ziffer bezeichnet den entsprechenden Zahn der Versuchsreihe. Der Buchstabe a steht für den koronalen, der Buchstabe b für den apikalen Dentinzyylinder.

Nr.	Sub- stanz	x_1	x_2	x_3	$\bar{x}$
II, 1a	EDTA	0,037	0,037	0,037	0,037
II, 1b	HCl	0,352	0,329	0,318	0,333
II, 2a	HCl	0,326	0,305	0,290	0,307
II, 2b	EDTA	0,049	0,059	0,066	0,058
II, 3a	EDTA	0,034	0,031	0,031	0,032
II, 3b	HCl	0,405	0,390	0,389	0,395
II, 4a	HCl	0,674	0,655	0,660	0,663
II, 4b	EDTA	0,070	0,064	0,064	0,066
II, 5a	EDTA	0,039	0,047	0,049	0,045
II, 5b	HCl	0,632	0,693	0,697	0,674

Tab. 8: Meßwerte und arithmetischer Mittelwert der Absorptionen der Versuchsreihe II, 10 Min. Einwirkungszeit. Fortsetzung auf S. 69.

Nr.	Sub- stanz	x_1	x_2	x_3	$\bar{x}$
II, 6a	HCl	0,692	0,739	0,765	0,732
II, 6b	EDTA	0,042	0,042	0,044	0,043
II, 7a	EDTA	0,156	0,162	0,159	0,159
II, 7b	HCl	0,490	0,483	0,475	0,483
II, 8a	HCl	0,728	0,715	0,697	0,713
II, 8b	EDTA	0,030	0,025	0,021	0,025
II, 9a	EDTA	0,065	0,062	0,063	0,063
II, 9b	HCl	0,284	0,269	0,257	0,270
II, 10a	HCl	0,481	0,465	0,431	0,459
II, 10b	EDTA	0,062	0,053	0,053	0,056
II, 11a	EDTA	0,071	0,067	0,068	0,069
II, 11b	HCl	0,897	0,890	0,835	0,874
II, 12a	HCl	0,371	0,329	0,325	0,342
II, 12b	EDTA	0,030	0,034	0,034	0,033
II, 13a	EDTA	0,060	0,061	0,057	0,059
II, 13b	HCl	0,565	0,575	0,582	0,574
II, 14a	HCl	0,710	0,689	0,683	0,694
II, 14b	EDTA	0,053	0,048	0,046	0,049
II, 15a	EDTA	0,040	0,039	0,038	0,039
II, 15b	HCl	0,352	0,334	0,313	0,333

Forts. Tab. 8: Meßwerte und arithmetischer Mittelwert
der Absorptionen der Versuchsreihe II, 10 Min. Einwirkungszeit.

Nr.	Sub- stanz	x_1	x_2	x_3	$\bar{x}$
III, 1a	EDTA	0,985	1,008	0,970	0,988
III, 2b	"	0,605	0,622	0,659	0,629
III, 3a	"	0,936	1,202	1,128	1,089
III, 4b	"	0,886	0,919	1,133	0,979
III, 5a	"	0,692	0,686	0,676	0,685
III, 6b	"	0,728	0,652	0,645	0,675
III, 7a	"	1,044	1,016	1,001	1,020
III, 8b	"	1,106	1,056	1,058	1,073
III, 9a	"	0,846	0,833	1,077	0,919
III, 10b	"	0,768	0,755	0,705	0,743

Tab. 9: Meßwerte und arithmetischer Mittelwert der Absorptionen der Versuchsreihe III, 1 Tag Einwirkungszeit.

Nr.	Sub- stanz	x_1	x_2	x_3	$\bar{x}$
IV, 1a	EDTA	1,277	1,248	1,148	1,224
IV, 2b	"	1,423	1,392	1,355	1,390
IV, 3a	"	1,167	1,166	1,127	1,153
IV, 4b	"	1,481	1,466	1,458	1,468
IV, 5a	"	0,508	0,510	0,513	0,510
IV, 6b	"	1,330	1,315	1,300	1,315
IV, 7a	"	1,491	1,460	1,474	1,475
IV, 8b	"	1,269	1,254	1,224	1,249
IV, 9a	"	0,967	0,966	0,945	0,959
IV, 10b	"	1,284	1,280	1,243	1,269

Tab. 10: Meßwerte und arithmetischer Mittelwert der Absorptionen der Versuchsreihe IV, 3 Tage Einwirkungszeit.

Nr.	Sub- stanz	x_1	x_2	x_3	$\bar{x}$
V, 1a	EDTA	1,201	1,273	1,285	1,253
V, 2b	"	0,837	0,825	0,812	0,825
V, 3a	"	1,424	1,427	1,382	1,411
V, 4b	"	1,246	1,410	1,378	1,245
V, 5a	"	1,437	1,450	1,432	1,440
V, 6b	"	1,341	1,332	1,326	1,333
V, 7a	"	0,872	1,416	1,408	1,232
V, 8b	"	0,959	1,555	1,531	1,348
V, 9a	"	0,924	1,528	1,519	1,324
V, 10b	"	1,252	1,275	1,225	1,251

Tab. 11: Meßwerte und arithmetischer Mittelwert der Absorptionen der Versuchsreihe V, 8 Tage Einwirkungszeit.

Die Durchflußgeschwindigkeit in der Ansaugkapillare betrug für die Versuchsreihen I und II 1,3 ml/min. und für die Versuchsreihen III, IV und V 1,5 ml/min.

Die Berechnung $\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$ erfolgte mit der Formel auf Seite 53. In der Spalte "Vol." ist das Volumen angegeben, das nach der entsprechenden Einwirkungszeit aus dem jeweiligen Dentinzyylinder abgesaugt werden konnte. Der Wert $\mu\text{g Ca}/\text{ml}$ wurde aus den Eichkurven abgelesen. In der Spalte $\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$ ist die dritte Stelle hinter dem Komma auf die zweite Stelle auf- bzw. abgerundet.

Nr.	Sub- stanz	$\bar{x}$	$\mu\text{g Ca}/\text{ml}$	Vol. [μl]	$\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$
I, 1a	EDTA	0,058	4	8	2,50
I, 1b	HCl	0,506	38	8	23,79
I, 2a	HCl	0,773	59,5	8	37,25
I, 2b	EDTA	0,023	1,5	8	0,94
I, 3a	EDTA	0,049	3	8	1,88
I, 3b	HCl	0,348	26	7	18,60
I, 4a	HCl	0,593	45	7	32,19
I, 4b	EDTA	0,043	2,5	7	1,79
I, 5a	EDTA	0,039	2,5	7	1,79
I, 5b	HCl	0,324	24,5	9	13,64
I, 6a	HCl	0,412	31	7	22,17
I, 6b	EDTA	0,029	1,5	8	0,94
I, 7a	EDTA	0,047	3	8	1,88
I, 7b	HCl	0,503	38	7	27,18
I, 8a	HCl	0,449	34	9	18,92
I, 8b	EDTA	0,024	1,5	8	0,94
I, 9a	EDTA	0,061	4	8	2,50
I, 9b	HCl	0,392	29,5	7	21,10

Tab. 12: Menge des gelösten Ca^{2+} (in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) in den Dentinzyclindern der Versuchsreihe I, 5 Min. Einwirkungszeit. Fortsetzung auf Seite 73 .

Nr.	Sub- stanz	$\bar{x}$	$\mu\text{g Ca/ml}$	Vol. [μl]	$\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$
I, 10a	HCl	0,444	33,5	8	20,97
I, 10b	EDTA	0,030	1,5	7	1,07
I, 11a	EDTA	0,032	2	7	1,43
I, 11b	HCl	0,382	28,5	6	25,78
I, 12a	HCl	0,851	68	8	42,57
I, 12b	EDTA	0,036	2	6	1,67
I, 13a	EDTA	0,036	2	6	1,67
I, 13b	HCl	0,313	23,5	6	19,61
I, 14a	HCl	0,489	37	8	23,16
I, 14b	EDTA	0,045	2,5	8	1,57
I, 15a	EDTA	0,028	1,5	6	1,25
I, 15b	HCl	0,649	49	8	30,67

Forts. Tab. 12: Menge des gelösten Ca^{2+} (in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) in den Dentinzyllindern der Versuchsreihe I, 5 Min. Einwirkungszeit.

Nr.	Sub- stanz	$\bar{x}$	$\mu\text{g Ca/ml}$	Vol. [μl]	$\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$
II, 1a	EDTA	0,037	2,5	7	1,79
II, 1b	HCl	0,333	25	7	17,88
II, 2a	HCl	0,307	23	7	16,45
II, 2b	EDTA	0,058	4	8	2,50
II, 3a	EDTA	0,032	2	7	1,43
II, 3b	HCl	0,395	29,5	7	21,10
II, 4a	HCl	0,663	50	7	35,76
II, 4b	EDTA	0,066	4,5	7	3,22

Tab. 13: Menge des gelösten Ca^{2+} (in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) in den Dentinzyllindern der Versuchsreihe II, 10 Min. Einwirkungszeit. Fortsetzung auf Seite 74.

Nr.	Sub- stanz	$\bar{x}$	$\mu\text{g Ca/ml}$	Vol. [μl]	$\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$
II, 5a	EDTA	0,045	2,5	7	1,79
II, 5b	HCl	0,674	51,0	8	31,93
II, 6a	HCl	0,732	55,5	8	34,74
II, 6b	EDTA	0,043	2,5	8	1,57
II, 7a	EDTA	0,159	11,5	9	6,40
II, 7b	HCl	0,483	36,5	7	26,11
II, 8a	HCl	0,713	54	6	45,05
II, 8b	EDTA	0,025	1,5	7	1,07
II, 9a	EDTA	0,063	4,5	6	3,75
II, 9b	HCl	0,270	20	6	16,69
II, 10a	HCl	0,459	34,5	6	28,78
II, 10b	EDTA	0,056	3,5	7	2,50
II, 11a	EDTA	0,069	5	6	4,17
II, 11b	HCl	0,874	71	8	44,45
II, 12a	HCl	0,342	25,5	6	21,28
II, 12b	EDTA	0,033	2	7	1,43
II, 13a	EDTA	0,059	4	7	2,86
II, 13b	HCl	0,574	43,5	6	36,29
II, 14a	HCl	0,694	52,5	7	37,55
II, 14b	EDTA	0,049	3	6	2,50
II, 15a	EDTA	0,039	2,5	6	2,09
II, 15b	HCl	0,333	25	6	20,86

Forts. Tab. 13: Menge des gelösten Ca^{2+} (in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) in den Dentinzylindern der Versuchsreihe II, 10 Min. Einwirkungszeit.

Nr.	Sub- stanz	$\bar{x}$	$\mu\text{g Ca/ml}$	Vol. [μl]	$\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$
III, 1a	EDTA	0,988	65	9	36,18
III, 2b	"	0,629	36,5	5	36,54
III, 3a	"	1,089	74	8	46,32
III, 4b	"	0,979	64,5	9	35,90
III, 5a	"	0,685	40	4	50,04
III, 6b	"	0,675	39	7	27,90
III, 7a	"	1,020	67,5	6,5	51,99
III, 8b	"	1,073	72,5	8	45,39
III, 9a	"	0,919	59	8	36,93
III, 10b	"	0,743	43,5	8	27,23

Tab. 14: Menge des gelösten Ca^{2+} (in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) in den Dentinzy lindern der Versuchsreihe III, 1 Tag Einwirkungszeit.

Nr.	Sub- stanz	$\bar{x}$	$\mu\text{g Ca/ml}$	Vol. [μl]	$\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$
IV, 1a	EDTA	1,224	86	6	71,75
IV, 2b	"	1,390	100,5	9	55,93
IV, 3a	"	1,153	80	8	50,08
IV, 4b	"	1,468	107,5	10	53,86
IV, 5a	"	0,510	29,5	5	29,53
IV, 6b	"	1,315	94	10	47,09
IV, 7a	"	1,475	108	9	60,11
IV, 8b	"	1,249	88	7	62,95
IV, 9a	"	0,959	62,5	9	34,78
IV, 10b	"	1,269	90	8,5	53,03

Tab. 15: Menge des gelösten Ca^{2+} (in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) in den Dentinzy lindern der Versuchsreihe IV, 3 Tage Einwirkungszeit.

Nr.	Sub- stanz	$\bar{x}$	$\mu\text{g Ca/ml}$	Vol. [μl]	$\mu\text{g Ca}/\mu\text{l}$
V, 1a	EDTA	1,253	88,5	10	44,34
V, 2b	"	0,825	50,5	7	36,12
V, 3a	"	1,411	102,5	9	57,05
V, 4b	"	1,345	97	9	53,99
V, 5a	"	1,440	105	10	52,61
V, 6b	"	1,333	95,5	8	59,78
V, 7a	"	1,232	86,5	7	61,87
V, 8b	"	1,348	97	9	53,99
V, 9a	"	1,324	95	9	52,87
V, 10b	"	1,251	88	8	55,09

Tab. 16: Menge des gelösten Ca^{2+} (in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) in den Dentinzyclindern der Versuchsreihe V, 8 Tage Einwirkungszeit.

In den Versuchsreihen IV und V überstieg die Menge des gelösten Calciums einige Male den Maximalbetrag von 54,108 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ (siehe Seite 46 und Tabellen 15 und 16, rechte Spalte). Dies ist auf ein Ablösen fester Dentinbruchstücke von der Wurzelkanalwand zurückzuführen, die in die Atomabsorptionsmessung eingehen.

Meßreihe	$\bar{x} [\mu\text{g Ca}^{2+}/\mu\text{l}]$	s
EDTA, 5 Min.	1,6	0,51
HCl, 5 Min.	25,0	7,70
EDTA, 10 Min.	2,6	1,37
HCl, 10 Min.	29,0	9,78
EDTA, 1 Tag	39,4	8,65
EDTA, 3 Tage	51,9	12,58
EDTA, 8 Tage	52,8	7,50

Tab. 17: Arithmetischer Mittelwert und einfache Standardabweichung der einzelnen Meßreihen.

Faktoren	FG	SAQ	MAQ	F-Wert
zwischen den Gruppen	4	7860,81	1965,20	22,63
innerhalb der Gruppen	55	4773,10	86,78	p 1%
Total	59	12633,91		

Tab. 18: Varianzanalysetabelle.

Test nach Scheffé:

Tabellierter 1%-Wert: $\sqrt{14,72} = 3,83$

Tabellierter 5%-Wert: $\sqrt{11,00} = 3,32$

$$s = \sqrt{\text{MAQ}_{\text{innerhalb}}} = 9,32$$

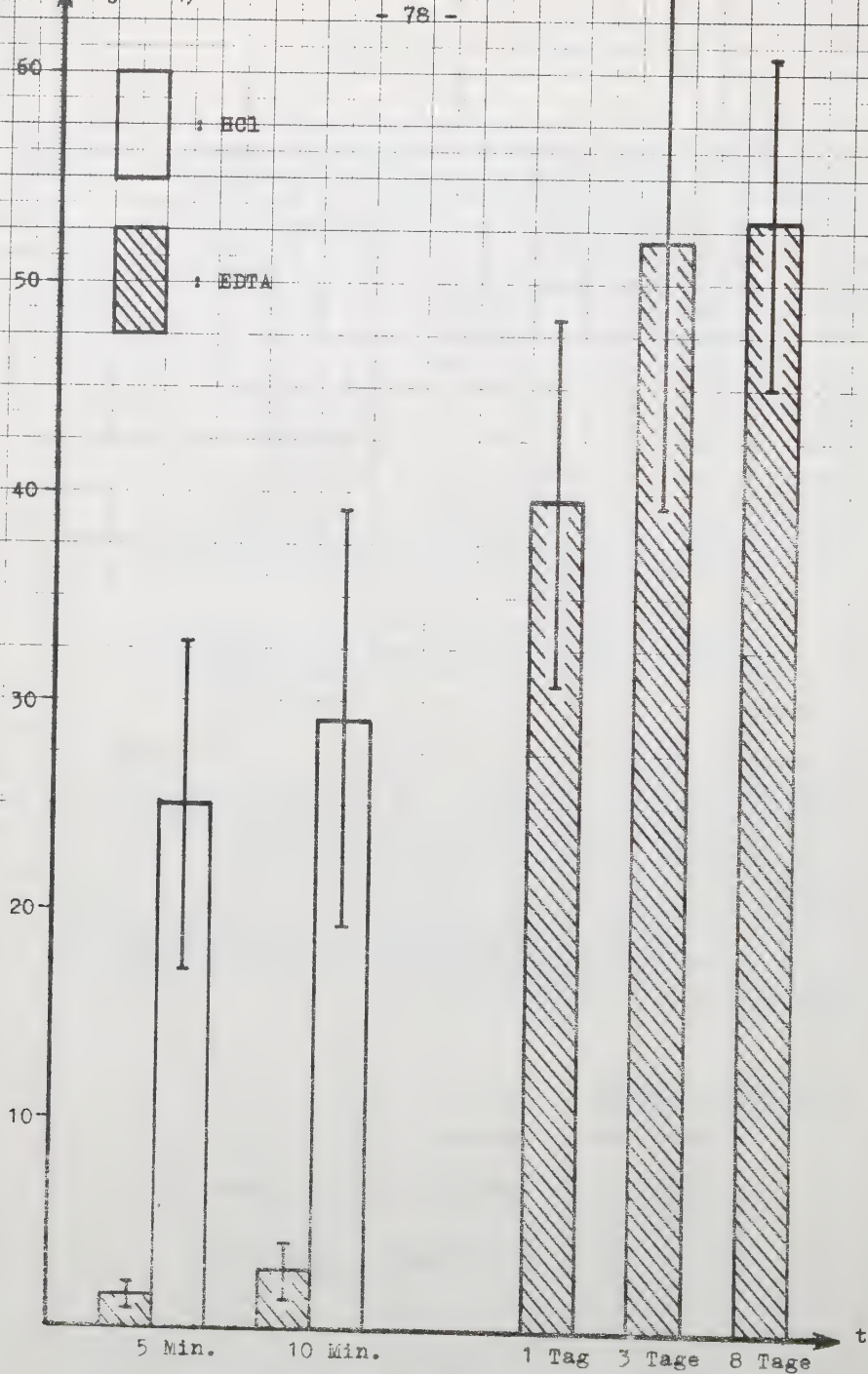


Abb. 23: Darstellung der Mittelwerte und Standardabweichungen

Kontrast 1: 5 Min. HCl - 10 Min. HCl

$$\frac{|25,04 - 28,994|}{9,32 \cdot \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{15}}} = \frac{3,954}{3,402} = 1,16 \quad \text{nicht sig-} \\ \text{nifikant}$$

Kontrast 2: 5 Min., 10 Min. HCl - 1, 3, 8 Tage EDTA

$$\frac{|\frac{1}{2} (25,04 + 28,994) - \frac{1}{3} (39,442 + 51,911 + 52,771)|}{9,32 \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{0,5^2}{15} + 3 \cdot \frac{(1/3)^2}{10}}} \\ = \frac{21,024}{2,405} = 8,74 \quad \text{signifikant}$$

Kontrast 3: 1 Tag EDTA - 3 Tage EDTA

$$\frac{|39,442 - 51,911|}{9,32 \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{1}{10}}} = \frac{12,469}{4,166} = 2,99 \quad \text{nicht sig-} \\ \text{nifikant}$$

Tab. 19: Lineare Kontraste im Anschluß an die Varianzanalyse, Test nach Scheffée. Fortsetzung auf Seite 80.

Kontrast 4: 1 Tag EDTA - 8 Tage EDTA

$$\frac{|139,442 - 52,771|}{9,32 \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{1}{10}}} = \frac{13,329}{4,166} = 3,199 \quad \text{nicht sig- nifikant}$$

Kontrast 5: 10 Min. HCl - 1 Tag EDTA

$$\frac{|128,994 - 39,442|}{9,32 \cdot \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{10}}} = \frac{10,498}{3,803} = 2,76 \quad \text{nicht sig- nifikant}$$

Kontrast 6: 10 Min. HCl - 3 Tage EDTA

$$\frac{|128,994 - 51,911|}{9,32 \cdot \sqrt{\frac{1}{15} + \frac{1}{10}}} = \frac{22,917}{3,803} = 6,03 \quad \text{signifikant}$$

Port. Tab. 19: Lineare Kontraste im Anschluß an die Varianzanalyse (Test nach Scheffé).

Die statistische Auswertung ergab, daß ein signifikanter Unterschied zwischen der entmineralisierenden Wirkung der HCl und der EDTA besteht. Zwischen 5 Min. HCl und 10 Min. HCl, zwischen 1 Tag EDTA und 3 Tagen EDTA und zwischen 1 Tag EDTA und 8 Tagen EDTA läßt sich der Unterschied nicht sichern, ebenfalls nicht zwischen 10 Min. HCl und 1 Tag EDTA. Dagegen ist der Unterschied in der Dekalzifizierung zwischen 10 Min. HCl und 3 Tagen EDTA signifikant.

IV. Diskussion

Bei der Betrachtung der Tabellen 12 bis 16 und des Säulendiagrammes auf Seite 78 wird deutlich, daß die $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ in den kurzen Einwirkungszeiten von 5 und 10 Minuten mit den Mittelwerten von 1,6 und 2,6 $\mu\text{g Ca}^{2+}/\mu\text{l}$ zu wenig effektiv ist, um in praxi angewendet werden zu können. Die prozentuale Ausnutzung beträgt bei 5 Min. knapp 3 %, bei 10 Min. knapp 5 %, berechnet auf den möglichen Maximalwert von rund 54 $\mu\text{g Ca}^{2+}/\mu\text{l}$ (siehe S. 46) und erscheint damit für die chemische Wurzelkanalaufbereitung mit Behandlungsabschluß in einer Sitzung selbst als Adjuvans zur mechanischen Aufbereitung nicht wirkungsvoll genug. Auch ein Wechsel der Flüssigkeit innerhalb einer Gesamteinwirkungszeit von 10 Minuten erscheint wenig sinnvoll, da die gelöste Menge an Ca-Ionen bei 2 - 5 minütiger Anwendung diejenige Menge bei 1 - 10 minütiger Anwendung kaum wesentlich übersteigen dürfte.

Die Salzsäure zeigte mit den arithmetischen Mittelwerten von 25,0 und 29,0 $\mu\text{g Ca}^{2+}/\mu\text{l}$, was einer Ausnutzung von rund 46 % bzw. 54 % entspricht, bei einer Einwirkungszeit von 5 und 10 Minuten die erwartete starke dentinauflösende Wirkung. Ihre Anwendung in vivo verbietet sich jedoch wegen der Gefahr einer Verätzung des apicalen Paradentiums.

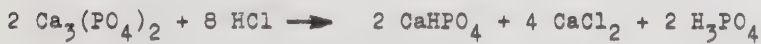
Eine Toxizität der $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ -Lösung ist wegen des günstigen pH-Wertes, der mit HCl auf 8,0 eingestellt worden war, nicht zu befürchten. Nach Untersuchungen von Engström und Spangberg (10) ist die Toxizität der EDTA auf HeLa-Zellen nur etwa 1/4 so groß wie die von 50%iger Schwefelsäure.

Bei den Versuchsreihen, die sich über 1, 3 und 8 Tage erstreckten, ergaben sich als Mittelwerte der gelösten Ca^{2+} -Menge 39,4, 51,9 und 52,8 $\mu\text{g Ca}^{2+}/\mu\text{l}$ und als prozentuale Ausnutzung 73, 96 und 98 %, wobei die erste Stelle hinter dem Komma auf- bzw. abgerundet wurde. Es wurde bei diesen Reihen bewußt auf einen Vergleich mit HCl verzichtet, da sich eine temporäre HCl-Einlage in vivo nicht durchführen läßt. Durch das sich entwickelnde CO_2 (aus dem Carbonatanteil des Apatits und der HCl: $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$) wird entweder der provisorische Verschuß gesprengt oder die Salzsäure durch den CO_2 -Gasdruck durch das Foramen apicale getrieben.

Die Mittelwerte und die berechneten Ausnutzungen der Meßreihen III, IV und V zeigen deutlich, daß die Anwendung von $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ -Lösungen nur bei Einwirkungszeiten von 1 - 8 Tagen einen für die Praxis genügend große Demineralisationsrate ergibt. Optimal scheint ein Wechsel der Lösung nach 3 Tagen zu sein, so daß sich nach der Applikation von jeweils $2 \cdot 10 \mu\text{l}$ der EDTA-Lösung, was unter der räumlichen Ausnutzung des Pulpencavums leicht möglich ist, eine gelöste Ca-Menge von etwas über 1 mg ($2 \cdot 519 \mu\text{g Ca}^{2+}/10 \mu\text{l}$) innerhalb einer Einwirkungszeit von zusammen 6 Tagen ergeben würde. Diese Menge enthält nur die gelösten Ca-Ionen. Hinzu kommt noch eine Erweichung und Auflockerung des verbleibenden Kanalwanddentin, die Rohlfing durch Härtemessungen feststellte.

Eine mechanische Aufbereitung wird aber auch weiterhin notwendig sein. Einmal ist der gelöste Ca-Anteil zu gering, um eine wesentliche Erweiterung des Kanals zu bewirken, zum anderen muß auch das durch den Chelator erweichte Wanddentin entfernt werden, um eine glatte Oberfläche der Kanalwand, die für die Applikation einer optimalen Wurzelfüllung notwendig ist, zu erreichen.

Eine Erklärung des großen zeitlichen Unterschiedes im Lösungsvermögen zwischen HCl und Na₄-EDTA in den Versuchsreihen I und II wird im folgenden versucht: zunächst sei als Vereinfachung der Apatit durch das tertiäre Calciumphosphat, Ca₃(PO₄)₂, ersetzt. Dieses tertiäre Ca-phosphat besitzt mit $1,3 \cdot 10^{-5}$ ein sehr niedriges Löslichkeitsprodukt, d. h. unter normalen Bedingungen lösen sich in 1 Liter Wasser nur etwa 4 mg Ca₃(PO₄)₂. Bei der Einwirkung von HCl wird das tertiäre Ca-phosphat über die Zwischenstufen des primären Ca-phosphates, CaHPO₄, und des sekundären Ca-phosphates, Ca(H₂PO₄)₂, in Calciumchlorid, CaCl₂, übergeführt. Dabei wird durch die Bildung des primären und des sekundären Ca-phosphates laufend das Löslichkeitsprodukt des tertiären Ca-phosphates unterschritten, so daß sich die Substanz schnell auflöst:



In einem Reaktionsschritt werden also 2 Moleküle des tertiären Calciumphosphates, bzw. 6 Ca-Atome, gelöst, wobei das Proton (H⁺) der dissoziierten HCl aktiv am Ca₃(PO₄)₂-Molekül angreift. Die Reaktion der EDTA mit dem Ca₃(PO₄)₂ läuft dagegen nach einem Mechanismus ab, der allein von der Dissoziation der Ca-Ionen aus dem tertiären Ca-phosphat - bzw. aus dem Apatit - abhängt. Trotz der geringen Löslichkeit des Ca₃(PO₄)₂ liegen doch in Verbindung mit Wasser immer geringe Mengen an dissoziierten Ca- und PO₄-Ionen vor. Diese Ca-Ionen

werden von der EDTA gebunden und in einen löslichen, stabilen Komplex übergeführt. Betrachtet man nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziationskonstante des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, so wird verständlich, daß, nach

$$\frac{[\text{Ca}]^3 \cdot [\text{PO}_4]^2}{[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]} = K$$

Eliminierung von Ca-Ionen durch EDTA, aus dem Nenner des Quotienten, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ca-Ionen nachdissoziieren müssen, damit der Betrag der Konstanten K unverändert bleibt. Die EDTA ist nicht in der Lage, aktiv im Apatitgefüge anzugreifen. Sie muß praktisch auf ihren Reaktionspartner, nämlich die Ca-Ionen, "warten", bis diese aus dem Apatit abdissoziiert sind, und diese Dissoziation erfolgt wegen des geringen Löslichkeitsproduktes nur sehr langsam.

V. Zusammenfassung

Nach der Einleitung, die allgemein die Probleme, Ziele und Methoden der Wurzelkanalaufbereitung behandelt, wird im Kapitel "Literatur" eingehend auf die historische Entwicklung der chemischen Wurzelkanalaufbereitung eingegangen. Ebenso wird die Kristallchemie des Apatits und der Aufbau und die chemische Zusammensetzung des Dentins kurz abgehandelt. Im folgenden wird auf die Komplexchemie der Chelate und auf den speziellen EDTA-Chelator eingegangen. In "Material und Methodik" sind die Versuchsvorbereitung und -durchführung sowie die angewendeten statistischen Verfahren beschrieben.

Bei der quantitativen Bestimmung der aus dem Kanalwand-dentin herausgelösten Ca^{2+} -Menge mittels der Atomabsorptions-Spektralphotometrie (Tab. 12 - 16) zeigte es sich, daß in den kurzen Einwirkungszeiten von 5 und 10 Min. die HCl der EDTA weit überlegen ist (Tab. 12 und 13 sowie Tab. 17 und Abb. 23). Bei 5 Min. Einwirkungszeit ist die Salzsäure etwa um den Faktor 15, bei 10 Min. um den Faktor 11 wirksamer als der Chelator. Bei der EDTA kommt es bis zu einer Einwirkungszeit von 3 Tagen zu einer kontinuierlichen Steigerung der Demineralisation (Abb. 23 und Tab. 17). Der Wert nach 3 Tagen EDTA ist dabei etwa doppelt so hoch wie der von HCl nach 5 Minuten. Die weitere Steigerung des Entkalkungseffektes durch eine Einwirkungszeit von 8 Tagen bei der EDTA ist nur sehr gering (Abb. 23). Sowohl der Unterschied zwischen 5, 10 Min. HCl und 1, 3, 8 Tage EDTA als auch der Unterschied zwischen 10 Min. HCl und 3 Tage EDTA ließ sich mit einer Varianzanalyse und anschließendem Test nach Scheffée statistisch sichern (Tab. 17 und 19).

Abschließend kann gesagt werden, daß die Anwendung von EDTA als temporäre Einlage in den Wurzelkanal für 1 - 8 Tage für die Praxis ausreichend wirksam scheint. Optimal dürfte ein Wechsel der EDTA-Einlage nach 3 Tagen sein, wodurch sich die Einwirkungszeit auf insgesamt 6 Tage beläuft. Eine ungünstige Beeinflussung des periapikalen Gewebes durch den Chelator ist - im Gegensatz zur HCl - nicht zu befürchten.

Literaturverzeichnis

1. Afanaseva, L.J.:
Barium-, Strontium-, Calciumtrennung mit Hilfe
von ÄDTA.
Z.anal.Chem. 14, 294 (1959)
2. Bergerhoff, G.:
persönliche Mitteilung
3. Blass sen.:
Calcinase.
Zahnärztl.Rdsch. 75, 152 (1966)
4. Blum, H.:
Verschiedene Methoden der Wurzelkanalreinigung.
Dtsch.zahnärztl.Wschr. 25, 410 u. 438 (1922)
5. Brincker, G.:
Experimentelle und klinische Vergleichsuntersuchungen
über die chemische Wirkung der Präparate Calcinase
und Verifix bei der Aufbereitung von Wurzelkanälen.
Med.Diss. Köln 1966
6. Bruy, W.:
Abgebrochene Instrumente in den Wurzelkanälen.
Dtsch.Zahnhk. 15, 1 (1921)
7. Callahan, J.R.:
Sulfuric Acid for Opening Root Canals.
Dent.Cosmos 39, 957 (1894)
8. Campbell, R.C.:
Statistische Methoden für Biologie und Medizin.
Stuttgart 1971

9. Cohen, S., G.G. Stewart and L.L. Laster:
The effects of acids, alkalies, and chelating agents
on dentine permeability.
Oral Surg. 29, 631 (1970)
10. Engström, B. and L. Spangberg:
Studies on root canal medicaments. III: Cytotoxic
effect of dentine dissolving medicaments.
Acta odont.scand. 25, 187 (1967)
11. Von der Fehr, F.R. and B.N. Östby:
Effect of EDTAC and Sulfuric Acid on Root Canal
Dentine.
Oral Surg. 16, 199 (1963)
12. Fromme, H.G., R. Guttzeit und H. Riedel:
Experimentelle Untersuchungen zur Frage der mechani-
schen und chemischen Wurzelkanalaufbereitung sowie
zur Wandständigkeit von Wurzelfüllungsmaterialien.
Dtsch.zahnärztl.Z. 25, 865 (1970)
13. Hahn, F.L. and F. Reygadas:
Demineralization of Hard Tissues.
Science 114, 462 (1951)
14. Haunfelder, D.:
Instrumente und Methoden zur Aufbereitung des Wurzel-
kanals.
In: Deutscher Zahnärztekalendar. München 1958
15. Heling, B., S. Shapiro and I. Sciaky:
An in vitro comparison of the amount of calcium
removed by the disodium salt of EDTA and hydrochloric
acid during endodontic procedures.
Oral Surg. 19, 531 (1965)
16. Hoffmann-Axthelm, W.:
Zahnärztliches Lexikon.
Leipzig 1968

17. Holleman, A.F. und E. Wiberg:
Lehrbuch der anorganischen Chemie.
Berlin 1964
18. Hunter, H.A.:
Staining reactions following demineralization of
hard tissues by chelating and other decalcifying
agents.
J.dent.Res. 32, 655 (1953)
19. Jander, G. und E. Blasius:
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorgani-
schen Chemie.
Stuttgart 1965
20. Jander, G. und K.F. Jahr:
Maßanalyse.
Berlin 1961
21. Johansen, E. and H.F. Parks:
On the threedimensional morphology of Crystallites
in human Bone and Dentine.
J.dent.Res. 39, 714 (1960)
22. Johnson, P.L. and G. Bevelander:
A histochemical investigation on the development of
dentine.
J.dent.Res. 32, 724 (1953)
23. Karlson, P.:
Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und
Naturwissenschaftler.
Stuttgart 1967
24. Kaufmann, H. und L. Jecklin:
Grundlagen der anorganischen Chemie.
Basel-Stuttgart 1968

25. Ketterl, W.:
Die Pulpen- und Wurzelbehandlung.
In: Praxis der Zahnheilkunde. Herausgeber:
D. Haunfelder, L. Hupfauf, W. Ketterl und G. Schmuth.
München-Berlin-Wien 1968
26. Keworkian, K., T. Straschilov und D. Mitew:
Möglichkeiten zur Erhöhung der Dentin-Permeabilität
durch Komplexon-Lösung.
Dtsch.zahnärztl.Z. 23, 33 (1968)
27. Kuschinsky, G. und H. Lüllmann:
Kurzes Lehrbuch der Pharmakologie.
Stuttgart 1970
28. Langmyhr, F.J. und T. Hongslo:
Die Trennung und gravimetrische Bestimmung von Niob,
Tantal und Titan.
Anal.chim.Acta 22, 301 (1960)
29. Leopold, E.D.:
Entkalkung und Calcinase.
Dtsch.Zahnärztebl. 6, 151 (1963)
30. Lesser, F.:
Über Antiformin.
Dtsch.zahnärztl.Wschr. 22, 213 (1919)
31. Leuthardt, F.:
Lehrbuch der physiologischen Chemie.
Berlin 1963
32. Martell, A.E. und M. Calvin:
Die Chemie der Metallchelatverbindungen.
Weinheim 1958

33. Maschinski, G.:
Spezielle zahnärztliche Arzneimittel.
In: Praxis der Zahnheilkunde. Herausgeber:
D. Haunfelder, L. Hupfaut, W. Ketterl und G. Schmuth.
München-Berlin-Wien 1968
34. Mattenheimer, H.:
Mikromethoden für das klinisch-chemische und bio-
chemische Laboratorium.
Berlin 1966
35. Mayrhofer, B.:
Über Antiformin in der Zahnheilkunde.
Erg.ges.Zahnhk. 3, 1 (1913)
36. Montigny, A.:
Methoden der Wurzelkanalerweiterung.
Med.Diss. Tübingen 1921
37. Nester, W.:
Über die Möglichkeiten der chemischen Aufbereitung
von Wurzelkanälen mit EDTA.
Med.Diss. Berlin 1958
38. Nicholson, R., M.H. Stark, N. Nguyen and H. Scott:
Autoradiographic tracings utilizing Ca⁴⁵-labeled
ethylenediaminetetraacetic acid.
Oral Surg. 26, 563 (1968)
39. Nikiforuk, G.:
Demineralization of Hard Tissues by Organic
Chelating Agents.
J.dent.Res. 30, 472 (1951)
40. Nikiforuk, G. and L.M. Screebny:
Demineralization of Hard Tissues by Organic
Chelating Agents of Neutral pH.
J.dent.Res. 32, 859 (1953)

41. Östby, B.N.:
Chelation in root canal therapy.
Odont.T. 65, 3 (1957)
42. Östby, B.N.:
Seis anos de experiencia clínica y experimental con el ácido etilen-diamino tetra-acético (EDTA) como coadyuvante en la terapia de los conductos radiculares. (Sechs Jahre klinischer und experimenteller Erfahrung mit EDTA bei der Wurzelbehandlung.)
Rev.Asoc.odont.argent. 50, 75 (1962)
43. Östby, B.N.:
Pulp and root canal treatment.
Int.dent.J. 13, 23 (1963)
44. Paschen, K. und P.G. Spieckermann:
Atomabsorptions-Spektralphotometrie.
Dtsch.med.Wschr. 95, 2577 (1970)
45. Patterson, S.:
In vivo and in vitro studies of the effect of the disodium salt of ethylenediaminetetraacetate on human dentine and its endodontic implications.
Oral Surg. 16, 83 (1963)
46. Plowitz, P.:
Eine neue Wurzelbehandlungsmethode und Wurzelfüllung.
Zahnärztl.Rdsch. 24, 376 (1915)
47. Preiswerk, G.:
Lehrbuch und Atlas der konservierenden Zahnheilkunde.
München 1912
48. Rauen, H.M.:
Biochemisches Taschenbuch.
Heidelberg 1964

49. Ravnik, C., H.F. Sand and T. Mörch:
Enamel lesions produced in vitro by solutions of
EDTA and EDTA-sodium salts.
Acta odont.scand. 20, 349 (1962)
50. Römpf, H.:
Chemie-Lexikon.
Stuttgart 1966
51. Rohlfing, H.:
Vergleichende Untersuchungen über den Wirkungsgrad
chemischer Wurzelkanalaufbereitungsmittel.
Med.Diss. Mainz 1965
52. Rosival, V. und F. Tomik:
Dekalzifikation mit Äthylendiamintetraessigsäure.
Zbl.allg.Path.path.Anat. 104, 196 (1963)
53. Sand, H.F.:
The dissociation of EDTA and EDTA-sodium salts.
Acta odont.scand. 19, 469 (1961)
54. Schmidt, H.:
Untersuchung über die Wirkung von Äthylendiamin-
tetraessigsäure (EDTA) auf menschliche Zahnhart-
gewebe.
Dtsch.zahnärztl.Z. 23, 25 (1968)
55. Schüle, H.:
Zahnärztliches Rezepttaschenbuch.
München 1971
56. Sintenis, C.:
Experimentelle Beiträge zur Wurzelbehandlung mit
Säuren.
Dtsch.Mschr.Zahnheilk. 43, 609 (1925)

57. Smutná, V., V. Melková und F. Odenahl:
Rozsíření korenového kanálku chemickými prostředky
v elektronmikroskopickém obraze. (Erweiterung des
Wurzelkanals durch chemische Mittel im elektronen-
mikroskopischen Bild.)
Cs.Stomat. 66, 321 (1966)
58. Sobel, A.E., J.H. Shaw, A. Hanok and S. Nobel:
Calcification XXVI. Caries Susceptibility in
Relation to Composition of Teeth and Diet.
J.dent.Res. 39, 462 (1960)
59. Stewart, G.G., P. Kapsimalas and H. Rappaport:
EDTA and urea peroxide for root canal preparation.
J.Amer.dent.Ass. 78, 335 (1969)
60. Türkheim, H.:
Untersuchungen über Wurzelbehandlung.
Dtsch.Mschr.Zahnheilk. 40, 257 (1922)
61. Vachuda, J.:
Die Behandlung der Gangrän der Pulpa.
Wien-Bonn 1957
62. Wandelt, S.:
Über die Wirkung von Chelatoren.
Dtsch.zahnärztl.Z. 14, 1255 (1959)
63. Wandelt, S.:
Eine kritische Betrachtung zur Aufbereitung von
Wurzelkanälen mit Komplexbildnern.
Dtsch.zahnärztl.Z. 16, 81 (1961)
64. Wandelt, S.:
Kann man enge Wurzelkanäle mit Komplexbildnern
chemisch erweitern ?
Dtsch.zahnärztl.Z. 20, 621 (1965)

65. Wannenmacher, E.:
Zahnerhaltungskunde.
In: Hofer, O., Reichenbach, E., Spreter von
Kreudenstein, Th. und E. Wannenmacher: Lehrbuch der
klinischen Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde.
Leipzig 1968
66. Watzka, M.:
Kurzlehrbuch der Histologie und der mikroskopischen
Anatomie des Menschen.
Stuttgart 1964
67. Weinreb, M.M. and E. Meier:
The relative efficiency of EDTA, sulfuric acid, and
mechanical instrumentation in the enlargement of
root canals.
Oral Surg. 18, 247 (1965)
68. Zipkin, J.:
Weitere Untersuchungen über in-vivo demineralisieren-
de Reagentien. Versene (EDTA), verschiedene Polykar-
bonsäuren und verschiedene Polyphosphate bei pH 6,5.
J.dent.Res. 30, 484 (1951)

Herrn Prof. Dr. Dr. W. Ketterl möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas sowie für seine Anregungen bei der Durchführung der Arbeit herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. G.F. Kahl und Herrn Prof. Dr. R. Krebs sowie Frl. Ziemer danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei der quantitativen Ca-Bestimmung im Institut für Pharmakologie der Universität Mainz.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Berger, Institut für Medizinische Statistik und Dokumentation, für seine Hilfe bei der statistischen Auswertung der Versuchsergebnisse danken.

Lebenslauf

Am 23. 9. 1944 wurde ich, Axel Stemmler, als Sohn des Zahnarztes Dr. Rolf Stemmler und dessen Ehefrau Anne-liese, geb. Riehl, in Koblenz geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich in Koblenz die Volksschule und anschließend das Staatlich Neusprachliche Gymnasium Koblenz, an dem ich am 6. 3. 1965 das Abitur ablegte.

Im Sommersemester 1965 und Wintersemester 1965/66 studierte ich an der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn Chemie.

Im Sommersemester 1966 immatrikulierte ich mich an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit der Fachrichtung Zahnheilkunde. Am 6. 4. 1967 legte ich vor dem Prüfungsausschuß in Mainz die naturwissenschaftliche Vorprüfung und am 31. 3. 1969 die zahnärztliche Vorprüfung ab. Am 10. 2. 1970 verheiratete ich mich mit Fräulein Renate Wingen, Studentin der Zahnheilkunde. Am 9. 12. 1971 bestand ich an der Universität Mainz das Staatsexamen und erhielt am 19. 1. 1972 die Approbation.

Vom 1. 1. 1972 bis 31. 5. 1973 war ich in der Abteilung für Konservierende Zahnheilkunde der Universitätsklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten in Mainz als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig. Seit dem 4. 6. 1973 leiste ich meinen Grundwehrdienst als Stabsarzt bei der Bundeswehr ab.

